

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N° 279

Travail du Laboratoire d'hydrologie
de la Faculté de Médecine de Lyon

**Etude critique
des méthodes chimiques
de dosage des ions
dans les eaux minérales**

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 8 Juillet 1938

PAR

Pierre THOMASSON

Né le 19 Octobre 1910, à Grenoble (Isère)



LYON

IMPRIMERIE G. NEVEU & C^{ie}
21, rue Vieille-Monnaie

1938

**Etude critique
des méthodes chimiques
de dosage des ions
dans les eaux minérales**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE - N° 279

Travail du Laboratoire d'hydrologie
de la Faculté de Médecine de Lyon

**Etude critique
des méthodes chimiques
de dosage des ions
dans les eaux minérales**

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

SECTION DE PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 8 Juillet 1938

PAR

Pierre THOMASSON

Né le 19 Octobre 1910, à Grenoble (Isère)



LYON

IMPRIMERIE G. NEVEU & C^e
21, Rue Vieille-Monnaie

1938



PERSONNEL DE LA FACULTE

Doyen honoraire	M. L. HUGOUNENQ.
Doyen	M. J. LEPINE.
Assesseur	M. A. MOREL.

Professeurs honoraires

MM. LANNOIS, HUGOUNENQ, PIC, CONDAMIN, PAVIOT,
NICOLAS, VILLARD, NOVE-JOSSERAND.

Professeurs

Cliniques médicales	MM. FROMENT. SAVY.
Cliniques chirurgicales	TIXIER.
Clinique obstétricale et Accouchements	BERARD.
Clinique ophtalmologique	VORON.
Cliniques dermatologique et syphiligraphique	BONNET.
Clinique neurologique et psychiatrique	FAVRE.
Clinique médicale infantile	LEPINE (J.).
Clinique gynécologique	MOURIQUAND.
Clinique oto-rhino-laryngologie	PATEL.
Clinique urologique	COLLET.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	GAYET.
Clinique et prophylaxie de la tuberculose	TAVERNIER.
Clinique des maladies infectieuses	COURMONT.
Physique biologique, Radiologie et Physiothérapie	CHALIER (J.).
Chimie biologique et médicale	CLUZET.
Chimie organique et Toxicologie	FLORENCE.
Matière médicale et Botanique	MOREL.
Parasitologie et Histoire naturelle médicale	MANCEAU.
Anatomie	GILIART.
Histologie	LATARJET.
Physiologie	POLICARD.
Pathologie interne	HERMANN.
Pathologie générale et thérapeutique	X...
Anatomie pathologique	CADE.
Chirurgie opératoire	MARTIN (J-F).
Médecine expérimentale et comparée et Bactériologie	COTTE.
Médecine légale	ARLOING (F.).
Hygiène	Etienné MARTIN.
Pharmacie et Pharmacologie	ROCHAIX.
Hydrologie thérapeutique et Climatologie	LEULIER.
	PIERY.

Professeurs titulaires sans chaire

Chargé d'un cours d'Anatomie médico-chirurgicale.....	MM. THEVENOT (Léon).
Chargé d'un cours d'Embryologie	NOEL.

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
GABRIELLE.	GUILLEMINET.	DE ROUEMONT.	MORIN.
DECHAUME.	MORENAS.	RAVAULT (P.).	BERTRAND.
BERNHEIM.	REBATTU.	PIGEAUD.	CLAVEL.
POLLOSSON.	REVOL.	PONTHUS.	LEVRAI.
CHAMBXN.	ENSELME.	CROIZAT.	
CIBERT.	SÉDALLIAN.	DELORE.	
EPARVIER.	CREYSSSEL.	JOSSERAND.	



EXAMINATEURS DE LA THESE

MM. PIÉRY, *Président*;
MOREL, REVOL, ENSELME, *Assesseurs*.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

AUX MIENS

A MES AMIS

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder l'exposé de cette étude, nous nous faisons un devoir de remercier Messieurs les Professeurs de cette Faculté de l'enseignement précieux qu'ils nous ont donné.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur PIÉRY, qui nous a admis dans son laboratoire et nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre Jury de thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur MOREL de l'accueil qu'il nous a réservé et de la sollicitude qu'il nous a montrée en jugeant notre travail.

Notre reconnaissance va également à Monsieur le Professeur Agrégé REVOL pour l'intérêt qu'il nous a porté en faisant partie de notre Jury.

Nous garderons un précieux souvenir de Monsieur le Professeur Agrégé ENSELME, qui nous a engagé dans cette étude. Par ses conseils, par ses encouragements, par la constante bienveillance qu'il nous a témoignée, il nous a permis d'accomplir notre modeste tâche.

Le chimiste qui désire procéder à l'analyse d'une eau minérale trouve pour se diriger deux types de documents :

1° Un schéma général d'analyse a été publié par certains auteurs. Dès 1867, Frésenius, dans son *Traité d'analyse chimique quantitative*, consacrait une cinquantaine de pages à l'analyse des eaux minérales.

Depuis, des techniques furent données par divers auteurs : Causse, en 1903, dans un *Précis d'Hydrologie*; Jadin et Astruc, dans un *Précis d'Hydrologie, de Géologie et de Minéralogie*, en 1920, et enfin Rodillon dans un *Traité sur l'analyse des eaux*.

Par ailleurs, un certain nombre d'analyses très détaillées, réalisées par des méthodes parfaitement étudiées, furent publiées depuis le début du xx^e siècle. Il faut signaler en particulier une Etude sur la source Lanternier du Parc Sainte-Marie à Nancy, réalisée par A. Gautier et Ch. Moureu, et publiée dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, ainsi que diverses publications de MM. Urbain, Bardet et de leurs élèves, publiées aux *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, concernant les eaux de Vichy (1925), les eaux de Cauterets (1927), les eaux de quelques stations des Alpes (1930) et les eaux de Vittel et Contrexéville (1935). A cette liste il convient d'ajouter le livre publié par Dienert et ses collaborateurs sur l'*Alimentation en eau des villes*, visant essentiellement à l'analyse des eaux potables, mais

pouvant s'adapter à l'étude des eaux minérales, et l'article de Kuisel paru dans les *Helvetica Chemica Acta* de 1935, portant essentiellement sur l'analyse des eaux des lacs, mais où l'on peut puiser d'utiles renseignements pour l'analyse des eaux minérales.

Enfin, un certain nombre d'articles portant sur l'analyse d'un ion particulier doivent être signalés. C'est tout d'abord, épars dans le *Manuel de Chimie analytique quantitative* de Treadwell, revu par Marcel Boll, un certain nombre de détails analytiques sur l'application aux eaux minérales, puis c'est encore, parmi beaucoup d'autres, les deux articles, parus aux *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, de Astruc, sur le manganèse, en 1924, et de Delépine et Léonardon sur l'arsenic en 1925. Signalons enfin la thèse de Léonardon sur le même sujet.

Ce sont tous ces articles, ainsi que beaucoup que nous ne pouvons citer ici, mais que l'on trouvera dans le chapitre bibliographique, que nous avons voulu fondre en un ensemble de méthodes d'analyses appliquées à l'étude des eaux minérales.

Notre travail ne fut pas seulement livresque. Nous avons essayé chacune de ces méthodes et nous les avons appliquées avec Monsieur le Professeur Agrégé Enselme, à l'étude de l'eau d'une source froide, eau recueillie à Salins-Moûtiers, et qui n'avait fait jusqu'alors l'objet d'aucune analyse. En nous inspirant des travaux des auteurs que nous avons cités, tout particulièrement de ceux de MM. Urbain et Bardet, et aussi de notre propre expérience, nous

nous sommes efforcés de faire une sélection et de rapporter pour chaque ion une méthode, parfois deux, mais rarement plus, pensant qu'une bonne méthode vaut mieux que plusieurs méthodes douteuses. Pour nous diriger dans ce choix nous avons suivi un certain nombre de principes généraux qu'il convient à présent d'énoncer.

GENÉRALITÉS

L'analyse chimique quantitative des ions présents dans une eau minérale s'accompagne de quelques particularités qu'il convient tout d'abord de noter.

1° Le liquide à analyser est en effet fourni par la nature en quantité illimitée, et si le biochimiste qui étudie le liquide céphalo-rachidien ou le sang d'un malade doit être économe du tissu qu'il analyse, le chimiste hydrologue ne connaît pas de pareilles restrictions et peut se permettre d'utiliser de très grandes quantités d'eau. Ces conditions d'analyse rendent inutiles les microméthodes.

2° Dans l'eau étudiée la concentration des ions est parfois extrêmement faible, mais, l'abondance du liquide mis à la disposition du chimiste, lui permet toujours de l'enrichir par des concentrations convenables ; celles-ci, bien entendu, doivent être faites dans des conditions appropriées et telles que l'ion analysé ne soit pas altéré pendant cette opération. Ces conditions font que le plus souvent on préférera une méthode très précise à une méthode très sensible.

3° L'eau à analyser contient peu de molécules orga-

niques. La destruction des quelques substances organiques cependant présentes ne s'effectuera pas constamment, mais seulement dans certains cas d'une exigence analytique particulière. Elle sera le plus souvent des plus faciles et passera au second plan dans les méthodes de dosage.

4° Les analyses d'eau minérale constituent des actes rarement répétés au cours de l'histoire scientifique d'une source. Pour les eaux de Vichy par exemple, on peut citer une analyse de Bouquet en 1854, de Willm en 1881, de Bordas en 1914 et 1923, et enfin une analyse de l'Institut d'Hydrologie de Paris en 1925. Elles sont parmi les eaux les mieux étudiées. La source qui nous a servi d'exemple est analysée pour la première fois. Ces recherches ont donc un caractère en quelque sorte magistral, et les techniques de réalisation n'ont pas à viser à être rapides ou simples. La longueur d'une technique ne saurait jamais l'éliminer si elle est supérieure aux autres. Aucune standardisation n'est ici nécessaire.

5° Ces analyses doivent répondre à de multiples buts. Elles expliqueront au médecin le mode d'action thérapeutique des eaux étudiées. Elles fournissent aux physico-chimistes les données nécessaires à la compréhension des édifices parfois complexes qui se rencontrent dans les eaux minérales. Enfin elles permettent aux géo-chimistes de fixer l'origine de la minéralisation de la source étudiée.

Pour toutes ces raisons elles doivent viser à une grande précision. Des lois générales peuvent en être

déduites qui exigent une exactitude très grande dans les résultats analytiques.

6° Dès leur sortie du griffon les eaux minérales évoluent d'instants en instants. Les différences de température, de tension partielle des gaz, bouleversent leur architecture physico-chimique et provoquent des précipitations. L'analyste devra tenir compte de ces modifications et décider des méthodes qui lui permettent de saisir l'eau et de la fixer en quelque sorte telle qu'elle est à sa sortie du griffon (1).

7° Enfin les ions sont répartis dans l'eau de façon très inégale. Il en est de très abondants, il en est de très faiblement condensés (2). Les évaporations aidant, les premiers tendent à dissimuler les seconds. Une partie de l'acte analytique consistera le plus souvent à éliminer ces ions gênants.

8° Enfin, l'intérêt biologique et thérapeutique de la microminéralisation apparaît chaque jour plus grand. Pour un certain nombre d'ions il semble que la présence seule suffise : les actions biologiques découlent de leur seule existence, même lorsqu'ils sont à des doses infimes. Les déceler peut être d'une importance capitale. Les doser exactement pourrait être aussi d'un grand intérêt scientifique. Mais pour ces ions qui ne se trouvent présents qu'à des doses infinitésimales, les dosages deviennent bientôt d'une telle imprécision que leur intérêt scientifique disparaît. A ce

(1) On trouvera les techniques à employer pour chaque ion au moment de l'étude de son dosage, lorsque ceci est nécessaire.

(2) Pour toutes ces raisons des réactifs à employer doivent être absolument purs. Comme ces prescriptions sont constantes, nous l'indiquons ici une fois pour toutes.

moment l'analyse chimique doit céder le pas à l'analyse spectrale.

Tels sont, nous semble-t-il, les caractères de l'analyse chimique, appliqués à l'étude des ions des eaux minérales ; c'est en partant de ces données que nous sélectionnerons nos méthodes.

Pour toutes ces raisons, nous avons retenu comme susceptibles d'être déterminés par des méthodes purement chimiques :

1° *les cations :*

Potassium	K^+
Sodium	Na^+
Lithium	Li^+
Calcium	Ca^{++}
Baryum	Ba^{++}
Strontium	Sr^{++}
Magnésium	Mg^{++}
Fer	Fe^{++}
Aluminium	Al^{+++}
Manganèse	Mn^{++}
Ammonium	NH_4^+

2° *les anions :*

Sulfurique	SO_4^{--}
Azotique	NO_3^-
Azoteux	NO_2^-
Chlore	Cl^-
Fluor	F^-
Brome	Br^-
Iode	I^-
Carbonique	CO_3H^-
Arsenique	AsO_4H^{--}
Phosphorique	PO_4H^{--}

3° *les acides non dissociés :*

Silice	SiO_2
Anhydride carbonique.....	CO_2
Anhydride borique.....	B_2O_3
Acide sulfurique.....	H_2S

Les autres ions ne sont présents qu'en trop petite quantité et exigent une détection spectrographique.

I. — *Prélèvements.* — Le prélèvement pour l'étude des ions est généralement des plus simples. L'eau est recueillie le plus près possible du griffon ou dans le griffon même au moyen de flacons de un ou plusieurs litres, flacons préalablement lavés à la soude, à l'acide chlorhydrique, longuement rincés avec l'eau ordinaire puis avec l'eau distillée. Ces flacons sont en outre lavés avec de l'eau de la source. Ils sont immédiatement bouchés, cachetés, étiquetés. L'étiquette porte les indications du lieu du prélèvement et de la date du prélèvement.

II. — *Evaporation.* — On pratique classiquement les évaporations au bain-marie dans des capsules en porcelaine ou en verre pyrex de 2 litres. Ces capsules sont largement recouvertes par un entonnoir renversé dont le pourtour déborde largement en dehors de la capsule, afin que l'eau de condensation ne vienne pas se mélanger à l'eau d'analyse. La partie effilée de l'entonnoir est reliée par un caoutchouc à vide à une trompe à eau qui aspire la vapeur d'eau dégagée. La capsule a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée et, s'il est nécessaire, elle a été préalablement tarée. Après sa sortie du bain-marie elle est essuyée soigneusement avec un linge sec et fin.

Quelques particularités seront notées au cours de ce travail, lorsqu'il sera nécessaire, au sujet de ces deux opérations de prélèvement d'eau et d'évaporation.

III. — *Etude du résidu sec à 180°.* — Dans une capsule de platine on porte à 180° le résidu d'une évaporation de 1/2 à plusieurs litres, suivant la concen-

tration de l'eau. La capsule a été préalablement tarée; elle est pesée ensuite et maintenue à l'étuve à 180°, jusqu'à poids constant.

La signification de cette pesée est assez arbitraire. En effet, si l'on compare la somme totale du poids des ions trouvés, en divisant les bicarbonates par 2,03 pour tenir compte de leur conversion en carbonates pendant l'évaporation, avec le poids du résidu sec à 180°, on trouve rarement le même chiffre. Les différences proviennent des erreurs suivantes :

1° Les eaux bicarbonatées magnésiennes donnent un résidu sec inférieur à la somme vraie des eaux ;

2° Les eaux chlorurées donnent des résultats différents qui représentent la somme algébrique de deux erreurs :

a) on note une perte des ions Cl lorsqu'ils sont plus grands que ceux exigés par la somme totale du sodium et du potassium ;

b) l'évaporation ne chasse pas entièrement l'eau, ce qui donne un chiffre trop grand ;

3° Les eaux nitratées perdent des nitrates.

4° Dans les eaux sulfatées, le résidu sec est sensiblement supérieur à la somme des ions dosés. Il s'agit sans doute d'une erreur provenant du fait que le sulfate de calcium et surtout le sulfate de magnésium se déshydratent incomplètement à 180°.

LE SOUFRE ET LES COMPOSÉS SOUFRÉS RÉDUCTEURS.⁽¹⁾

Au griffon d'une eau sulfureuse les formes chimiques du soufre sont multiples. Le soufre s'y rencontre souvent à l'état libre ou colloïdal. Une portion est sous forme réduite : hydrogène sulfuré (H^2S), sulfures (M^2S ou MHS) ou polysulfures (M^2S^2 , nH^2O ; M^2S^3 , nH^2O ; M^2S^4 , nH^2O). Une autre portion est faiblement oxydée : sulfites (SO^3M^2), bisulfites (SO^3MH), hyposulfites ($S^2O^3M^2$), hydrosulfites ($S^2O^4M^2$) (Cherbuliez). Enfin il existe une forme oxydée : sulfates (SO^4M^2 et SO^4MH).

Sous l'action de la barégine qui isole des couches aqueuses et les prive de la pénétration de l'oxygène de l'air, des étages se différencient, au griffon, en zones oxydées et zones réduites. Sous l'action de microorganismes réducteurs ou oxydants (sulfuraires), des transformations se réalisent d'une zone à l'autre. En résumé il existe un équilibre qu'il importe de définir. La connaissance exacte de ces corps est, en effet, d'une importance qui paraît chaque jour plus grande, car les hydrologues pharmacologues attribuent un

(1) On trouvera le dosage des sulfates à la page 38

rôle capital au jeu des différentes formes et combinaisons du soufre.

Dupasquier, en 1839, expérimentant sur les eaux d'Allevard, formula la méthode sulfhydrométrique encore utilisée actuellement. Elle repose :

1° sur l'affinité de l'iode pour l'hydrogène :



2° sur l'affinité de l'argent pour le soufre avec formation de Ag^2S . Cette dernière réaction a pour but de mettre en évidence le soufre total des polysulfures, qui échappe à la détermination iodométrique, les polysulfures réagissant comme monosulfures vis-à-vis de l'iode.

Elle sélectionne ainsi les diverses catégories du soufre :

1° Par addition directe de solution d'iode, on dose toutes les formes réductrices du soufre. C'est le soufre total.

2° Un courant d'hydrogène ayant entraîné H^2S , un nouveau dosage iodométrique est pratiqué. Le résultat obtenu, soustrait du précédent, donne H^2S .

3° On précipite par le plomb H^2S et les sulfures. Le résultat de la nouvelle détermination donne les hyposulfites et permet de calculer par différence avec le résultat précédent, les sulfures.

4° On précipite par l'argent H^2S , les sulfures et les polysulfures. Le soufre total de ces composés peut être calculé d'après la quantité d'argent absorbée. Par différence avec le résultat obtenu pour ces mêmes

composés par iodométrie, on obtient le soufre surajouté sur les polysulfures.

Cherbuliez, étudiant les eaux de Pistany (Tchécoslovaquie), procède différemment :

1° Il précipite par le cadmium et dose par l'iode les sulfures fixés par ce métal. Il obtient ainsi H^2S et les sulfures.

2° En déterminant l'iode fixé total, duquel il déduit le chiffre obtenu précédemment, il obtient ce qu'il appelle le pouvoir réducteur résiduel.

Il attribue ce pouvoir réducteur à l'hydrosulfite, car seul ce corps possède un même pouvoir catalytique et a une décomposition du même rythme que les éléments de l'eau préalablement déféquée au cadmium.

Enfin Lescœur, en 1932, a publié, dans le *Journal Médical Français*, la courbe de dissociation de l'hydrogène sulfuré aux différents pH. Connaissant la somme sulfure + H^2S et le pH de l'eau, il est possible au moyen de cette courbe d'indiquer la répartition des divers ions. Il s'agit d'une méthode physique que nous nous contenterons donc de signaler.

Il est probable que les différentes formes du soufre varient avec l'eau considérée et qu'une certaine latitude doit être laissée au chimiste pour les différents cas.

En conséquence, il semble logique, comme l'a proposé M. F. Caujolle, d'interpréter les différentes déterminations que nous venons d'exposer non comme « degré sulfhydrométrique », mais comme la « quantité d'iode absorbée ».

Voici le détail des techniques :

I. — *Opérations préliminaires.*

Elles comportent :

1° Prélèvement de l'eau : nous utilisons un appareil imaginé par P. Urbain et signalé par Brajnikov. Il est conçu dans le but de prélever l'eau, même dans des conditions difficiles, avec le moins de perturbations possible.

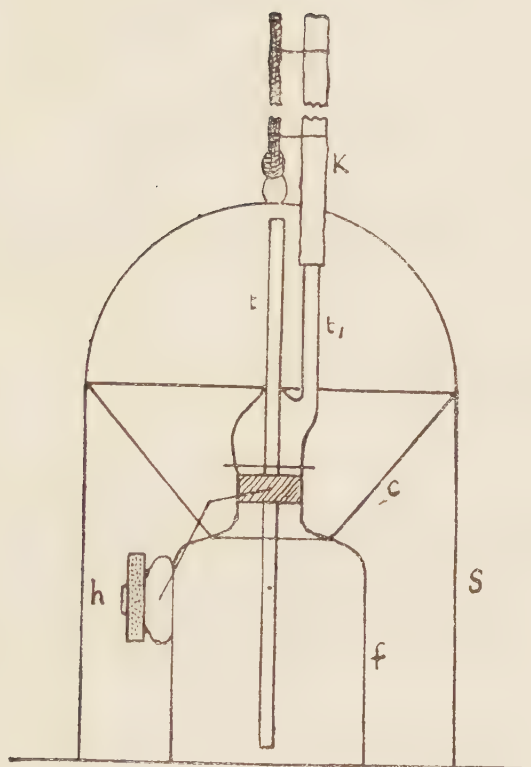
Le fonctionnement de ce dispositif est le suivant : un flacon (f) comportant un rodage à deux tubulures, dont une (t) descend au fond du flacon, et un bouchage hermétique (h) du genre canette de bière, est placé dans un seau (s) et y est maintenu au moyen d'un collier en fil de fer facilement amovible (c).

Lorsqu'il s'agit de prélèvement dans un puits, un tube de caoutchouc, long de 1 m. 50 environ, est adapté au tube latéral (t'), tandis que le tube central (t) sert à l'entrée d'eau.

Le seau, attaché à une corde, est descendu dans le puits de façon à ce que le bout libre du tube en caoutchouc s'élève à peine au-dessus de la surface de l'eau, le flacon se remplit alors par le tube t, tranquillement et sans barbotage.

Dès que le flacon est plein, on retire le système, on enlève rapidement le rodage et on bouche.

Quand il s'agit de prélèvements au déversoir, on emploie le même flacon, mais le tube en caoutchouc k est relié au tube central t et son extrémité libre est introduite directement dans le tuyau de déversement.



*Appareil de P. Urbain
pour prélèvement d'eau.*

2° Elimination des silicates et des carbonates :

Prendre 200 cc. d'eau minérale sulfureuse. Ajouter 4 cc. d'une solution saturée de BaCl^2 ; filtrer à l'abri de l'air : le liquide filtré ne doit plus précipiter par 1 ou 2 gouttes de BaCl^2 .

II. — *Méthode de Dupasquier.*

Le degré sulfhydrométrique s'exprime en centigrammes d'iode par litre d'eau.

Réactifs. — 1° Iode N/10.

2° Empois d'amidon.

3° Carbonate ou sulfate de plomb.

4° Nitrate d'argent N/10.

MODE OPÉRATOIRE.

1° *Dosage du soufre total.* — Mettre dans un vase à saturation 51 cc. du filtrat (eau débarrassée des silicates et des carbonates), ce qui correspond à 50 cc. d'eau sulfureuse primitive. Ajouter de l'empois d'amidon, puis de la solution d'iode N/10 jusqu'à coloration bleue.

En multipliant le nombre de centimètres cubes d'iode employés, par 0,0016 gr., puis par 20, soit par 0,032 gr., on obtient le soufre total S de H^2S , des sulfures et des thiosulfates pris en bloc.

2° *Dosage de H^2S libre.* — Mettre dans un flacon, bouché par un bouchon à deux trous, 51 cc. du filtrat précédent, le plonger dans un bain d'eau à 60°, et par un des trous, à l'aide d'un tube de verre plongeant au fond du flacon, faire arriver un courant d'hydrogène

lavé qui entraîne H^2S . Arrêter le courant gazeux lorsque le gaz de lavage amené au dehors par un tube de verre, passant par le second trou du bouchon, ne noircit plus une goutte de plombite de sodium, portée au niveau de son orifice externe.

Plonger alors le flacon dans l'eau froide, tout en maintenant le courant d'hydrogène, et, après refroidissement, ajouter de l'empois d'amidon, puis de l'iode N/10 jusqu'à coloration bleue. On calcule comme précédemment et on a une nouvelle proportion de soufre P.

S — P représente le soufre de H^2S .

3° *Dosage des sulfures.* — Agiter, dans un flacon, 60 cc. du filtrat avec 2 ou 3 gr de carbonate ou de sulfate de plomb qui absorbent le soufre de SH^2 et des sulfures : filtrer, et dans 51 cc. du nouveau filtrat, doser par l'iode et l'amidon, le soufre résiduel H qui est seulement celui des thiosulfates.

P — H représente, par suite le soufre des sulfures.

4° *Dosage des polysulfures.* — Ajouter à 50 cc. d'eau sulfureuse primitive, 10 cc. d'ammoniac et 20 cc. de nitrate d'argent N/10. Compléter à 100 cc. Filtrer et sur 50 cc. du filtrat doser par la cyanimétrie l'argent résiduel.

On en déduit l'argent combiné à l'état de Ag^2S et, par suite, le soufre qui lui est uni et qui correspond au soufre de H^2S , des mono et polysulfures.

Comme S — H correspond au soufre de H^2S et des sulfures, comptés comme monosulfures, on peut en déduire le soufre surajouté à ces monosulfures.

III. — *Méthode de Cherbuliez.*

Pouvoir réducteur résiduel.

Réactifs. — 1° Iode N/10.

2° Solution d'hyposulfite de soude N/10.

3° Suspension de carbonate de cadmium.

MODE OPÉRATOIRE.

1° *Détermination du pouvoir réducteur total.* — Opérer sur l'eau sulfureuse débarrassée des silicates et des carbonates. Ajouter alors à un volume exactement mesuré du filtrat une quantité connue et en excès d'iode. On utilise une solution d'iode N/10 ou N/100, suivant les eaux et le volume de la prise d'essai.

Mesurer l'excès d'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium du même titre que la solution d'iode employée.

On déduit facilement la quantité d'iode combinée aux composés soufrés réducteurs de la prise d'essai.

Le pouvoir réducteur total s'exprime en centimètres cubes de solution titrée d'iode par litre d'eau.

2° *Titration directe de l'hydrogène sulfuré et des sulfures.* — Opérer sur l'eau privée de silicates et de carbonates.

Ajouter, à un volume exactement mesuré de cette eau, une suspension de carbonate de cadmium précipité en excès, de façon à précipiter H^2S et les sulfures à l'état de sulfure de cadmium. Agiter une demi-minute. Jeter le précipité sur un filtre et le laver deux

ou trois fois à l'eau. Introduire alors le filtre dans un récipient, ajouter un peu d'eau, lacérer le filtre et mettre son contenu en suspension.

Ajouter une quantité connue et en excès d'iode.

Agiter pendant une minute.

Titrer l'iode en excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

On déduit la quantité d'iode correspondant aux sulfures et à H^2S de 1 litre d'eau.

3° *Détermination du pouvoir réducteur.* — La différence entre la quantité d'iode correspondant au pouvoir total et celle correspondant à H^2S et aux sulfures, exprime en iode le pouvoir réducteur résiduel de 1 litre d'eau.

ION CO_3H^-

L'acide carbonique se trouve, dans les eaux minérales, soit libre, soit combiné, à l'état de carbonates.

On utilisera, pour doser l'une et l'autre de ces formes, la méthode pondérale de Fresenius-Classen.

Elle consiste à déplacer le gaz carbonique des carbonates par l'acide chlorhydrique, et à le recueillir sur de la chaux sodée.

I. — *Dosage de l'acide carbonique total d'une eau minérale.*

Ce dosage comprend deux temps principaux :

1° Prélèvement de l'eau et précipitation immédiate de la totalité de l'acide carbonique à l'état de CO_3Ca .

2° Dosage pondéral de l'acide carbonique du précipité par déplacement au moyen de l'acide chlorhydrique et fixation sur de la chaux sodée.

PREMIER TEMPS

Nous allons indiquer successivement les réactifs et le matériel nécessaires à ce temps et en exposer la technique.

Réactifs. — 1° Chaux fraîchement calcinée : elle doit être exempte de carbonate. Pour cela, calciner de la chaux dans un tube de verre difficilement fusible, placé sur une petite grille à analyse, en faisant passer en même temps un courant d'air sec exempt de CO^2 .

En 30 ou 40 minutes, on peut décarbonater 4 gr. de chaux commerciale. On reconnaît que CO^2 est complètement chassé, à ce que les gaz qui sortent du tube ne troublent plus du tout l'eau de baryte limpide.

2° Chlorure de calcium cristallisé.

Matériel. — On utilisera pour le prélèvement de l'eau et pour la précipitation de CO^2 total à l'état de CO^3Ca des fioles coniques en verre Pyrex (Erlenmeyer) d'une contenance de 350 à 400 cc. et au nombre d'au moins trois.

Ces trois fioles devront avoir un goulot de même diamètre afin d'être facilement adaptables à l'appareil Frésenius-Classen qui sera décrit plus loin.

Afin de permettre de prélever l'eau à analyser en profondeur, sans perturbations pouvant entraîner des variations de teneur en gaz dissous, on utilisera un bouchon conçu de la façon suivante : un bouchon de caoutchouc correspondant exactement à l'ouverture des fioles à prélèvement sera percé de deux trous. Par l'un des trous passera un tube de verre dépassant de trois centimètres environ de chaque côté du bouchon, par l'autre un tube dépassant de trois centimètres à l'intérieur du flacon et ayant une longueur d'environ 50 centimètres à l'extérieur.

Pour prélever l'eau, adapter ce bouchon à l'une des fioles, obturer avec le doigt le tube court, puis enfoncer le flacon à une certaine profondeur, en veillant toutefois à ce que l'orifice extérieur du tube long soit toujours au-dessus du niveau de l'eau.

Déboucher alors l'orifice du tube court : l'eau pénètre dans le flacon et l'air est chassé à l'extérieur par le tube long.

Quand le flacon est presque plein, reboucher avec le doigt le tube court, sortir le flacon de l'eau et remplacer le bouchon à tubes par un bouchon en caoutchouc plein.

Technique. — Introduire dans chacun des flacons précédemment décrits 4 à 5 grammes de chaux et une

petite quantité de chlorure de calcium cristallisé. L'addition de chlorure de calcium a pour but de rendre totale la décomposition par la chaux des carbonates alcalins et notamment du carbonate de magnésie avec formation de CO^3Ca insoluble. Fermer chaque flacon avec un bouchon en caoutchouc plein. Peser. Remplacer le bouchon plein par le bouchon à deux tubulures et procéder au remplissage du flacon.

Boucher à nouveau le flacon avec le bouchon plein. Abandonner pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps : Il se forme un précipité de CO^3Ca qui contient la totalité de CO^2 .

Peser à nouveau le flacon : la différence entre le poids obtenu et le poids du flacon avant le prélèvement donne le poids d'eau prélevé.

Recueillir alors le précipité sur un filtre. Ce précipité contient, à l'état de CO^3Ca , l'acide carbonique total de la prise d'essai d'eau.

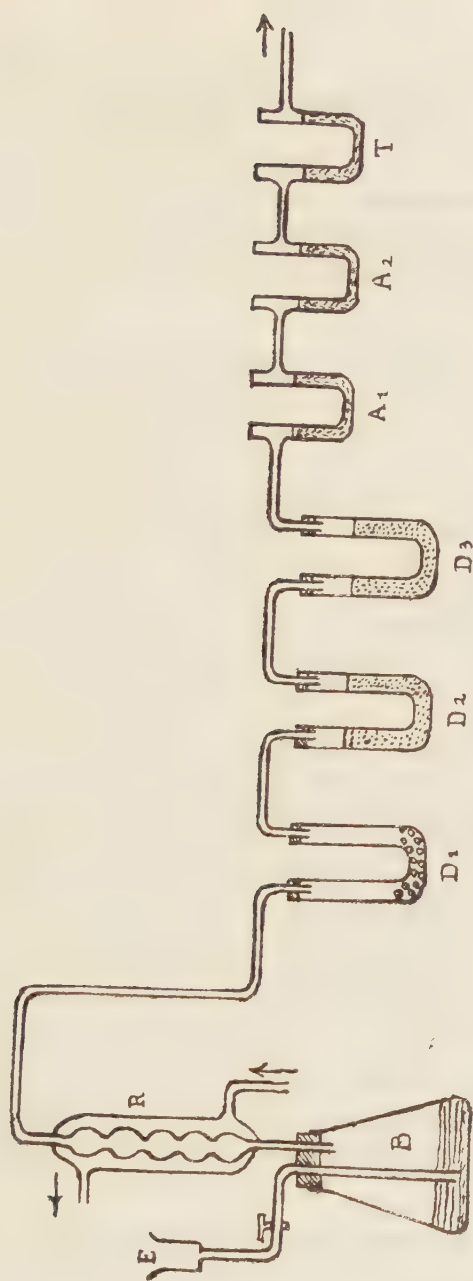
DEUXIÈME TEMPS

Réactifs. — 1° Chaux sodée.

2° Acide sulfurique.

3° Chlorure de calcium cristallisé saturé de CO^2 . Le chlorure de calcium du commerce contient toujours de la chaux qui pourrait retenir le gaz carbonique. Il est donc nécessaire de saturer, au préalable, ce réactif par CO^2 . Placer le chlorure de calcium dans un tube. Faire passer pendant une ou deux minutes un courant de gaz carbonique sec, puis fermer une des extrémités du tube et laisser l'autre en communication avec l'appareil producteur de gaz carbonique pendant 12 heures. Chasser ensuite le CO^2 non combiné en faisant passer un courant d'air sec exempt de gaz carbonique pendant 20 minutes.

4° Pierre ponce au sulfate de cuivre. Dans une capsule en porcelaine, verser sur 60 gr. de pierre ponce en grains de la grosseur



Appareil de Frésenius-Classen.

d'un pois, une solution concentrée contenant 30 à 35 gr. de SO^4Cu . Evaporer à sec, en agitant constamment et chauffer pendant 4 ou 5 heures à l'étuve vers 160° . A cette température, une partie du sulfate de cuivre se déshydrate et, à cet état, absorbe plus facilement H^2S que le sel hydraté. On ne doit pas déshydrater davantage le sulfate de cuivre, car il se forme alors du gaz sulfureux qui pourrait arriver jusqu'aux tubes à chaux sodée et fausser les résultats.

5° Acide chlorhydrique à 25 %.

Matériel. — L'appareil de Frésenius-Classen comprend : un ballon à décomposition (B) en verre Pyrex d'une contenance d'environ 400 cc. On utilise le plus souvent un des flacons ayant servi au prélèvement de l'eau.

Ce flacon est bouché avec un bouchon de caoutchouc à 2 trous. Par l'un de ces trous pénètre un tube à entonnoir (E) muni d'un robinet. Dans l'autre est placé un réfrigérant ascendant (R).

Ce réfrigérant est relié :

1° A des tubes desséchants. On utilise, le plus souvent, un premier tube en U (D1) contenant des billes de verre et de l'acide sulfurique, puis deux tubes (D2 et D3) en U contenant du chlorure de calcium granulé.

2° Aux tubes absorbants (A1 et A2), qui sont constitués par des tubes de verre en U contenant de la chaux sodée et tarés.

3° A un tube témoin (T). C'est un tube en U contenant dans la première branche du chlorure de calcium et dans la seconde de la chaux. Une trompe à eau, reliée au tube témoin, permet de faire passer un courant d'air à travers tout le système.

Ce courant d'air est privé de gaz carbonique par passage à travers des flacons laveurs contenant de la lessive de soude.

Technique. — Placer le précipité obtenu dans le premier temps du dosage et le filtre sur lequel il a été recueilli dans le ballon à décomposition sec. Adapter sur le ballon le bouchon supportant le tube à entonnoir et le réfrigérant.

Humidifier le précipité en introduisant, par le tube à entonnoir, une petite quantité d'eau distillée, afin

d'empêcher l'entraînement, par le courant d'air que l'on fera passer dans l'appareil, des parties légères de la prise d'essai.

Relier le réfrigérant aux tubes desséchants. Adapter la trompe au dernier de ces tubes et faire passer à travers le système un courant d'air exempt de gaz carbonique.

Pendant ce temps, peser exactement les tubes à chaux sodée, essuyés soigneusement avec un morceau de toile.

Supprimer alors l'arrivée d'air. Réunir les tubes à chaux sodée, d'une part aux tubes desséchants, d'autre part au tube témoin.

Faire couler lentement de l'acide chlorhydrique à 25 % sur la substance : le dégagement de gaz carbonique commence aussitôt.

Régler l'arrivée de l'acide, de façon qu'il passe 3 ou 4 bulles par seconde.

Lorsqu'on a ajouté une quantité suffisante d'acide, chauffer doucement à l'ébullition, en faisant passer, en même temps, un lent courant d'air, de façon qu'il éclate, au plus, 3 à 4 bulles par seconde.

Pendant toute la durée de l'opération, faire arriver de l'eau froide dans le petit réfrigérant. La vapeur d'eau s'y condense et redescend dans le ballon, au lieu d'arriver jusqu'au tube à acide sulfurique. De cette façon, celui-ci a rarement besoin d'être renouvelé.

Le gaz carbonique est absorbé, presque en totalité, par le premier tube à chaux sodée, ce que l'on recon-

naît à son échauffement. Le second tube, généralement, reste froid.

Lorsque le gaz carbonique a été complètement absorbé, le premier tube à chaux sodée se refroidit rapidement. Supprimer alors le chauffage et faire passer, pendant 20 minutes, un courant d'air un peu plus rapide.

Séparer les tubes à chaux sodée, les laisser séjourner pendant 20 minutes près de la balance, pour qu'ils prennent la température ambiante et les peser.

Calcul. — L'augmentation de poids des tubes à chaux sodée représente la quantité d'acide carbonique total contenu dans la prise d'essai d'eau minérale.

Les différentes prises d'essai d'eau ayant été prélevées à des températures diverses, il importe, pour rendre les résultats comparables, de les rapporter au volume de l'eau à 4° (1).

II. — *Dosage de l'acide carbonique combiné d'une eau minérale.*

Evaporer 1 litre d'eau minérale exactement mesuré et dessécher le résidu à 180° jusqu'à poids constant.

Pratiquer le dosage de l'acide carbonique sur le résidu ou sur une partie aliquote de ce résidu, en suivant la même méthode que pour le dosage de l'acide carbonique total.

III. — *Détermination de l'acide carbonique libre*

La différence entre l'acide carbonique total et

(1) On exprime ici les résultats en poids afin de rendre la comparaison plus facile avec les autres ions, qui sont eux-mêmes exprimés en poids. Au contraire, dans les analyses de gaz, on exprime généralement les teneurs en volume.

l'acide carbonique combiné de 1 litre d'eau représente la teneur en acide carbonique libre de un litre d'eau minérale.

Remarque. — S'il existe, dans l'eau, des sulfures décomposables par les acides, il convient de placer entre le tube desséchant à acide sulfurique et les tubes desséchants à chlorure de baryum, un tube, rempli de pierre ponce imprégnée de SO^4Cu , qui retient complètement H^2S .

On peut aussi suivre le mode opératoire préconisé par Touplain et Dubief :

Traiter un volume connu d'eau minérale, 200 cc. par exemple, par quelques pincées de bioxyde de plomb pur, dans une fiole conique de 300 cc.

Agiter 15 minutes environ, en ayant soin de maintenir toujours l'oxyde puce en excès.

Au bout de ce temps, ajouter 10 cc. d'eau oxygénée pure à 12 vol. Chauffer légèrement jusqu'à température de 45° au maximum et maintenir 30 minutes.

Les composés sulfurés sont presque entièrement fixés à l'état de sulfures ou de sulfates insolubles. Laisser refroidir lentement, filtrer, évaporer à sec et reprendre par de l'eau distillée.

Placer la solution dans le ballon et déplacer CO^2 par un mélange de 2 vol. d'acide sulfurique et de 1 vol. de solution concentrée de bichromate de potassium.

Les hyposulfites non complètement oxydés sont ainsi transformés instantanément en sulfates et en acide sulfurique par l'acide chromique, et CO^2 se dégage donc exempt de SO^2 .

DOSAGE DE L'ION Cl^-

Principe. — Le chlore est précipité à l'état de chlorure d'argent AgCl qui est pesé.

Le chlorure d'argent se présente sous l'aspect d'un composé blanc, peu soluble dans l'eau pure ou acidulée, soluble dans l'eau ammoniacale. Sa solubilité dans l'eau à 20°C . est seulement de $0,00154 \text{ } ^\circ/\text{ } ^\circ$.

Réactifs. — 1° Acide nitrique.

2° Solution de nitrate d'argent à 10 %.

Matériel. — 1° Creuset de porcelaine taré. Après un dosage, nettoyer le creuset de la façon suivante : mettre dans le creuset un peu de zinc et d'acide sulfurique à 1/10. Le chlorure d'argent est transformé en argent métallique non adhérent.

2° Filtre plat à analyses, sans cendres.

3° Bain de sable à 60° .

Technique. — Opérer sur une quantité d'eau renfermant environ 0,25 gr. de chlorure.

1° Verser le volume d'eau choisi, exactement mesuré, dans un vase à saturation, placé sur un bain de sable à $50\text{-}60^\circ$. Aciduler le liquide avec 7 ou 8 gouttes d'acide azotique pur.

Ajouter alors un léger excès de solution de nitrate d'argent.

Laisser reposer pendant 45 minutes environ, sur le bain de sable et à l'obscurité.

2° Décanter la liqueur sur un filtre plat à analyses. Laver trois ou quatre fois à l'eau distillée le précipité resté dans le vase à saturation, en décantant chaque fois la liqueur claire sur le filtre.

Rassembler alors le précipité sur le filtre. Le laver encore deux ou trois fois.

3° Après égouttage complet, enlever le filtre de l'entonnoir, le plier en quatre et le comprimer entre des feuilles de papier buvard. Ouvrir le filtre, en détacher le chlorure d'argent qui s'est rassemblé en une masse compacte que l'on place dans une capsule de porcelaine tarée. Brûler le filtre après l'avoir entouré d'un fil de platine et faire tomber les cendres dans la capsule.

Verser une goutte d'eau régale sur les cendres et le précipité de chlorure d'argent. Chauffer à une douce chaleur pour dessécher, puis jusqu'à fusion des bords.

Laisser refroidir et peser.

Calcul. — Le poids de chlorure d'argent obtenu multiplié par 0,24728 donne la quantité de chlore contenue dans la prise d'essai. En divisant par le nombre de centimètres cubes de la prise d'essai et en multipliant par 1000, on obtient la teneur en Cl de l'eau par litre.

Cas particuliers. — Il est parfois indispensable d'introduire quelques modifications dans la technique pour éviter les causes d'erreur suivantes :

a) Les ions ferreux peuvent transformer le nitrate d'argent en métal si la précipitation a lieu dans un milieu trop faiblement nitrique. Par contre, s'il y a assez d'acide nitrique pour oxyder les ions ferreux en ions ferriques, on doit craindre la formation de sels basiques par chauffage.

Dans ce cas, Treadwell conseille de précipiter à froid et non à chaud, comme habituellement, ou d'éliminer le métal lourd en précipitant par l'ammoniaque, la soude ou le carbonate de soude.

b) Le chlorure d'argent précipité est nécessairement souillé par des traces de bromure et d'iodure.

On peut négliger l'erreur due à ces éléments s'ils se trouvent dans l'eau, à l'état de quantités infimes qui ne dépassent pas l'ordre de grandeur des erreurs analytiques portant sur le dosage même du chlore.

Par contre, si ces éléments se trouvent en quantité appréciable, après les avoir dosés par leurs méthodes propres, calculer le poids de bromure et d'iodure d'argent qui leur correspond et déduire ce poids du poids de chlorure d'argent impur. On obtient ainsi, par différence, le poids exact du chlorure d'argent.

c) Le dosage d'une petite quantité de chlorures en présence d'une assez forte quantité de sulfate ou de silice, nécessite la technique suivante :

On doit opérer, par suite de la faible teneur en chlorure, sur un volume d'eau important, aussi est-il nécessaire de pratiquer une concentration préalable.

Le groupe d'analystes de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie qui a étudié ce cas sur l'eau de Vittel, signale que les sulfates et les silicates deviennent gênants après concentration, et que les résultats obtenus sont assez incohérents, par suite, probablement, d'une forte adsorption des sels alcalino-terreux en présence, sur le chlorure d'argent précipité.

Il conseille donc d'opérer de la façon suivante :

Éliminer les sulfates en les précipitant par le nitrate de baryum, puis, après concentration de l'eau, séparer la silice par filtration après ébullition de la liqueur, rendue ammoniacale, avec de l'hydrate de zinc.

Chasser l'ammoniaque par une ébullition prolongée et précipiter le chlore, à l'état de chlorure d'argent.

Peser le précipité obtenu; mais, comme il a été indiqué plus haut, le poids de chlorure ainsi obtenu ne peut être tenu pour exact.

Transférer alors le précipité, aussi complètement que possible, dans une nacelle tarée.

Le réduire par l'hydrogène et recueillir l'acide chlorhydrique ainsi formé dans une solution de soude.

Précipiter, à nouveau, le chlore de cette solution à l'état de chlorure d'argent et le peser après séparation.

d) Si l'eau contient des sulfures, les oxyder au moyen du persulfate d'ammonium.

ION SO_4^{--}

Nous décrirons deux méthodes :

I. — *Méthode par précipitation.*

Principe. — On possède, pour évaluer l'ion SO_4 dans les eaux minérales, une méthode pondérale basée sur la précipitation de l'ion SO_4 à l'état de SO_4Ba que l'on pèse.

Cette méthode, si elle est d'une réalisation relativement longue, donne par contre des résultats excellents à condition de tenir compte des causes d'erreur suivantes :

a) Formation de carbonate de baryum qui, peu soluble dans un milieu faiblement acide, pourrait apporter des erreurs par excès. Les carbonates doivent donc être décomposés.

b) Formation de silicate de baryum. Il convient donc d'éliminer la silice.

Cependant Hackl prétend que la présence de silice, même en assez grande quantité, n'amène pas de perturbations, à condition toutefois d'opérer sur une

solution diluée et en milieu chlorhydrique faible. En conclusion, il semble que ce temps puisse être négligé pour des eaux telles que celles de Vittel, dans lesquelles ne se trouvent, en face de grosses quantités de sulfates (ion $\text{SO}^4 = 0,3765$), que de petites quantités de silice ($\text{SiO}^2 = 0,0112$).

c) On évitera d'opérer la précipitation du sulfate de baryum en milieu trop acide car, dans ce cas, une partie, très minime d'ailleurs, du sulfate de baryum pourrait rester en solution.

d) Les sels en solution, et particulièrement le nitrate et le chlorure de baryum s'adsorbent facilement sur le sulfate de baryum. Le lavage du précipité devra donc être prolongé et pratiqué à l'eau chaude, de façon à provoquer l'évolution des sels étrangers. L'adsorption des sels de fer, qui est généralement négligée, sera à considérer dans le cas des eaux ferrugineuses faiblement sulfatées.

e) Les sulfures peuvent donner, en s'oxydant, des sulfates qui faussent le dosage. Une modification de technique devra donc être introduire dans le cas des eaux sulfureuses.

Voici la technique détaillée de cette méthode :

Réactifs. — 1° Acide chlorhydrique.

2° Solution de chlorure de baryum cristallisé à 10 %.

3° Solution de nitrate d'argent à 10 %.

4° Acide nitrique.

Matériel. — Capsule de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Utiliser un volume d'eau variant de 100 cc. à 1 litre, ou même plus, suivant sa teneur en SO^4 (0,01 gr. $^{\circ}/^{\circ\circ}$: 2 litres; 2 gr. $^{\circ}/^{\circ\circ}$: 0 l. 100).

2° Eliminer la silice en évaporant cette prise d'essai au bain-marie, en présence d'acide chlorhydrique, comme il est indiqué pour le dosage de la silice.

Reprendre par de l'eau distillée en quantité telle que la teneur en SO^4H ne soit pas supérieure à 5 $^{\circ}/^{\circ\circ}$.

Eliminer l'anhydride carbonique, en ajoutant à la liqueur, placée dans une capsule de platine, 1 cc. environ d'acide chlorhydrique pur concentré et en portant à l'ébullition. Maintenir l'ébullition jusqu'à cessation de tout dégagement de CO^2 .

3° Ajouter alors rapidement à la liqueur bouillante 10 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 %, également bouillante. Retirer aussitôt du feu. Pendant cette opération, éviter toute projection.

Laisser reposer 10 minutes.

Placer sur un entonnoir à filtration rapide un filtre d'analyse à feutrage serré (Schleicher et Schüll) et le mouiller à l'eau bouillante. Sur ce filtre décanter la liqueur claire qui surnage le précipité de sulfate de baryum. Si le filtrat est louche, le rejeter sur le filtre.

Laver le résidu qui reste dans la capsule, à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus le moindre louche par addition d'un peu de solution de nitrate d'argent à 10 %. A ce moment le louche obtenu par addition d'un peu d'acide sulfu-

rique aux eaux de lavage a, généralement, disparu depuis longtemps.

4° Retirer alors le filtre de l'entonnoir et le dessécher à l'étuve à 125° dans une capsule de platine préalablement tarée.

Deux cas sont alors à considérer :

a) Le précipité est peu abondant : couvrir la capsule de platine, carboniser lentement au moufle, puis donner un coup de feu pour tout brûler. Si, après cette opération, le résidu n'est pas complètement blanc, ce qui est fréquent, laisser refroidir, puis, sur les points bruns, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique. Après dessiccation, calciner à nouveau, couvrir et faire refroidir rapidement la capsule, en la plaçant sur une plaque métallique polie. Peser.

b) Le précipité est abondant : détacher le précipité du filtre, le plus complètement possible, après dessiccation, et le placer dans la capsule de platine tarée. Brûler le filtre, enserré d'un fil de platine, en faisant tomber les cendres dans la capsule. Calciner et achever comme il est indiqué précédemment.

Calcul. — Le poids du précipité multiplié par :

0,42043 donne le poids en SO^4H^2 ,

0,41600 donne le poids en SO^4H ,

0,34326 donne le poids en SO^4 .

des sulfates contenus dans la prise d'essai.

Rapporter au litre d'eau à analyser.

Eaux sulfureuses. — Dans ce cas, on transforme les sulfures en sulfates, par une oxydation réalisée de la façon suivante :

Ajouter à la prise d'essai d'eau, de l'eau de brome jusqu'à coloration jaune. Introduire 1 cc. d'acide chlorhydrique et porter à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide redevienne complètement incolore.

Doser alors les sulfates, comme précédemment.

Les sulfures ayant été déterminés préalablement par l'iode, déduire de la quantité de sulfates obtenue, la quantité de sulfates correspondant aux sulfures de l'eau à analyser.

II. — *Méthode à la benzidine.*

Principe. — On peut encore utiliser, pour déterminer l'ion SO_4 , sa précipitation par le chlorhydrate de benzidine, remarqué en 1902 par Wolf Müller, qui détermina alors que la solubilité du sulfate de benzidine formé n'était que de 0,01 à 0,03 %.

Quelques années plus tard, Raschig appliqua cette propriété aux eaux et apporta dans sa méthode une importante modification, en titrant le sulfate de benzidine par acidimétrie.

Ce procédé comportait de grosses erreurs que Liebesny essaya de réduire. Mais ce fut surtout Haase qui détermina dans quelles limites exactes et dans quelles conditions précises la méthode devait être appliquée pour donner des résultats corrects.

a) La détermination de quantités de SO^3 inférieures à 30 mgr par litre, au moyen de la méthode à la benzidine, s'avère, d'après Raschig, impossible.

Pour des quantités comprises entre 30 et 70 mgr., les erreurs possibles varient entre 5 et 10 %. Ce n'est qu'au-dessus de 80 mgr que les limites des erreurs sont inférieures à 1 %. L. W Haase conseille de n'opérer, pratiquement, que sur des liqueurs dont la teneur en sulfate est au moins de 100 mgr. par litre.

b) Le manganèse et le fer bivalent n'amènent pas de perturbations.

c) Le fer trivalent est, par contre, nuisible, même à la concentration de 1 mgr. par litre. Haase conseille dans ce cas, et pour des concentration en fer trivalent allant jusqu'à 50 mgr. par litre, de faire bouillir la liqueur en présence de quelques centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 1 %. La présence de quantités de Fe^2O^3 supérieures à 50 mgr. par litre, amène, à la suite d'une addition importante de l'agent réducteur, des erreurs allant jusqu'à 5 %.

d) Les sels de calcium n'empêchent pas du tout, ou ne le font que dans une mesure très minime, la précipitation du sulfate de benzidine.

e) Le magnésium, même quand sa concentration est très faible, a un pouvoir solvant très marqué sur le précipité du sulfate de benzidine.

f) On doit éviter que le pH de la liqueur s'élève au-dessus de 10°. Pratiquement, la liqueur ne doit pas être alcaline à la phénol-phtaléine.

En conclusion, la méthode à la benzidine, à condition de tenir compte des remarques précédentes, donne d'excellents résultats et présente l'avantage d'être rapide.

Avant de décrire en détail la technique de Kuisel que nous avons adoptée, signalons que, en 1928, Rahn et Leiboff ont mis au point une détermination colorimétrique du sulfate de benzidine précipité. Nous n'avons pas retenu ce procédé, car outre qu'il présente les inconvénients des méthodes colorimétriques, il n'a pas, dans le cas qui nous intéresse, l'avantage d'être plus rapide.

TECHNIQUE DE KUISEL.

Réactifs. — 1° Solution de chlorhydrate de benzidine : dissoudre 4 gr. de benzidine dans 10 cc. d'HCl à 1,125. Compléter à 500 cc. avec de l'eau distillée.

2° Solution de bleu de bromo-phénol à 0,04 % : Broyer 0 gr. 01 de bleu de bromo-phénol avec 4 cc. 1 de NaOH N/20. Ajouter 60 cc. d'eau et chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement compléter à 250 cc.

3° Acide chlorhydrique normal.

4° Acétone sans acide.

5° Solution de chlorure de baryum à 10 %.

6° Solution alcoolique de phénolphthaléine à 1 %.

7° KOH N/50.

8° Solution étalon de sulfates : dissoudre 1 gr. 3765 de sulfate d'ammonium dans de l'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir un volume de 1.000 cc.

1 cc. de cette solution correspond à 1 mgr. d'ion SO_4 .

Matériel. — Filtre en verre d'Iena 10 G 4.

Burette de 25 cc. graduée en 1/20 de centimètre cube.

Technique. — 1° Concentrer une quantité d'eau connue, jusqu'à un volume d'environ 10 cc., contenant

au moins 5 milligrammes d'ion SO^4 . Porter cette prise d'essai dans un vase à précipiter en verre Pyrex.

2° Ajouter 2 gouttes de solution de Bleu de bromophénol et ensuite HCl N/1 jusqu'à coloration jaune très pure (pH 2,8 — 3,0).

3° Chauffer à 70-80° au bain-marie, ajouter 10 cc. de solution de chlorhydrate de benzidine, puis 15 cc. d'acétone.

Au bout d'une minute, un précipité en petites feuilles apparaît. Laisser pendant 5 minutes encore au bain-marie, puis laisser refroidir pendant 20 minutes.

4° Recueillir le précipité sur un filtre en verre d'Iéna 10 G⁴, le laver à quatre reprises par de l'acétone, le sécher par aspiration et enfin le laver à l'eau distillée.

5° Placer le précipité dans un Erlenmeyer et le recouvrir avec environ 3 cc. de solution chaude de chlorure de baryum à 10 %. Ajouter 40 à 50 cc. d'eau distillée.

Chauffer le mélange. Ajouter une goutte de solution de phénol-phtaléine et titrer immédiatement par addition de KOH N/50 jusqu'à apparition d'une coloration faiblement rose.

6° Faire, en même temps, une détermination identique sur un échantillon à taux en sulfates connu.

Calcul. — 1 cc. de KOH N/50 correspond à 0 mgr, 9606 d'ion SO^4 ;

0 cc. 05 de KOH N/50 correspond à 0 mgr. 048 d'ion SO^4 .

Si, dans la détermination de la teneur en ions SO_4 de la solution étalon, on n'obtient pas exactement le taux établi (5 mgr. 95 au lieu de 6 mgr. 0, par exemple), introduire la correction suivante :

$$\frac{5,95}{Y} = \frac{6}{X}$$

(Y = teneur de l'eau à analyser en ion SO_4 établie par la détermination.)

$$X = \frac{6 \times Y}{5,95} = \text{mgr. d'ion } \text{SO}_4 \text{ dans la prise d'essai.}$$

Rapporter les résultats au litre d'eau à analyser.

Cette méthode donne des erreurs de l'ordre de 0,5 à 1 pour 100.

SILICE

Nous décrirons deux méthodes :

I. — *Méthode classique d'insolubilisation par HCl.*

Principe. — La méthode classique de dosage du silicium dans l'eau consiste à insolubiliser la silice Si O_2 par évaporation de l'eau en présence d'acide chlorhydrique et à peser le résidu insoluble obtenu.

Dans ce résidu, la silice est accompagnée d'impuretés qui sont déterminées par pesée, après élimination de la silice à l'état de fluorure de silicium volatil. On les déduit du poids primitivement trouvé.

Voici l'exposé détaillé de la technique :

Réactifs. — 1° Acide chlorhydrique.

2° Acide sulfurique.

3° Acide fluorhydrique.

Matériel. — Capsule de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

a) Opérer sur un nombre de litres d'eau variable suivant la teneur en silice : pour 0,01 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 10 litres environ ; pour 0,05 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 2 à 5 litres. Évaporer à siccité au bain-marie dans une capsule de platine.

Traiter ensuite par l'acide chlorhydrique modérément concentré et évaporer au bain-marie en agitant fréquemment jusqu'à obtention d'une poudre sèche.

Humecter la masse avec de l'acide chlorhydrique concentré, recouvrir avec un disque de verre et abandonner pendant 10 à 20 minutes à la température ordinaire, pour retransformer en chlorures les sels basiques et les oxydes qui se sont formés pendant l'évaporation et la dessiccation.

Ajouter ensuite 100 cc. d'eau, chauffer à l'ébullition, laisser déposer la silice et décantier la liqueur surnageante sur un filtre placé sur un entonnoir muni d'un cône de platine. Laver le résidu 3 ou 4 fois par décantation, avec de l'eau chaude.

Faire tomber alors le précipité sur le filtre et laver jusqu'à ce que la réaction de l'ion Cl ait disparu.

Essorer le précipité à la trompe et mettre de côté l'entonnoir contenant le précipité.

b) La séparation de la silice par le mode opératoire que nous venons d'indiquer n'est pas complète; il peut en rester 5 % environ dans la liqueur filtrée.

Il importe donc d'évaporer à nouveau la liqueur à siccité au bain-marie, et de maintenir le résidu à cette température pendant une heure ou deux.

Humecter, de nouveau, le résidu sec avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, laisser reposer un quart d'heure au plus (ne pas laisser l'acide trop longtemps en contact avec la silice, car celle-ci pourrait se redissoudre), ajouter alors de

l'eau chaude, filtrer sur un petit filtre et laver à fond avec de l'eau chaude.

Dans ces conditions, la silice qui reste dans le filtrat représente, au plus, 0,15 % de la quantité de silice totale, souvent même moins, et on peut ordinairement la négliger.

Dans de rares cas, on évapore le second filtrat à siccité et on extrait une nouvelle fois encore les dernières traces de silice.

c) Placer les deux (ou trois) filtres contenant le résidu insoluble dans un creuset de platine, brûler humide, calciner jusqu'à poids constant et peser.

La calcination doit être faite à la plus haute température possible, car la silice impure obtenue est d'autant moins hygroscopique qu'elle a été plus fortement calcinée.

II. — *Détermination des impuretés.*

La silice obtenue par le mode opératoire qui vient d'être décrit n'est jamais pure. Elle est accompagnée, le plus souvent, d'alumine et d'oxyde ferrique. Il importe donc de déterminer le poids de ces impuretés, en éliminant la silice par volatilisation à l'état de fluorure de silicium $F^4 Si$.

Verser, sur la masse calcinée et pesée de silice impure, 2 ou 3 cc. d'eau distillée, puis une goutte d'acide sulfurique concentré et 3 ou 4 cc. d'acide fluorhydrique (ne pas verser l'acide fluorhydrique sur la silice sèche, car il y aurait une réaction violente qui pourrait provoquer des pertes).

Placer le creuset sur un bain-marie, sous une hotte, et le laisser jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs.

Chasser alors l'excès d'acide sulfurique, par chauffage du creuset à feu nu, dans une position inclinée.

Lorsque l'acide sulfurique est complètement éliminé, calciner à haute température, laisser refroidir et peser le résidu.

Ce résidu est constitué par les substances qui avaient été insolubilisées par HCl en même temps que la silice.

Calcul. — La différence entre le poids du creuset et de son contenu avant et après élimination de la silice, donne le poids de substance volatilisée, soit la quantité de silice contenue dans la prise d'essai.

Rapporter le résultat au litre d'eau à analyser.

II. — *Méthode colorimétrique de Dienert et Wandenbulke.*

Le procédé classique que nous venons de décrire est celui qui donne les résultats les plus sûrs. Malheureusement, il exige un volume d'eau assez considérable (1 litre au minimum) et, par suite, se trouve être d'une réalisation longue.

C'est pourquoi nous avons retenu la méthode colorimétrique de Dienert et Wandenbulke, qui, si elle est d'une application assez délicate et n'a pas la précision de la précédente, présente pourtant sur elle plusieurs avantages : elle n'exige qu'une prise d'essai de faible volume, elle est rapide surtout si on doit

procéder à de nombreuses déterminations, et, de plus, elle permet de faire la séparation de la silice colloïdale et de la silice non colloïdale, ce qui présente un intérêt en hydrologie, au point de vue de l'origine géologique d'une eau. Elle sera utilisée pour les dosages en série.

Principe. — Le molybdate d'ammoniaque réagit sur une solution de silicate en milieu sulfurique, par formation d'un silicomolybdate qui colore la liqueur en jaune.

L'intensité de la coloration, proportionnelle à la teneur en silicium solubilisé, permet la détermination colorimétrique, par comparaison de la solution à titrer avec des solutions étalons.

Réactifs. — 1° Acide sulfurique au demi. ✓

2° Solution de molybdate d'ammoniaque à 10 %.

3° Solution étalon de silicate : cette solution, de réalisation difficile, est remplacée par la solution suivante.

Solution d'acide pierique : cette solution contient exactement 39,6 mgr. par litre d'acide pierique. Sa coloration est exactement celle d'une solution contenant 50 mgr. de silice par litre, traitée suivant le mode opératoire indiqué plus loin.

Matériel. — Colorimètre.

A. — DOSAGE DE LA SILICE NON COLLOÏDALE.

Technique. — 1° Opérer sur 50 cc. d'eau dont la teneur en silice ne doit pas être supérieure à 60 mgr. par litre.

2° Ajouter 2 cc. de solution de molybdate d'ammoniaque et 4 gouttes d'acide sulfurique au demi (avec

les eaux ordinaires, peu riches en chaux, la proportion d'acide sulfurique indiquée est suffisante. Par contre, avec les eaux très alcalines, il est nécessaire de neutraliser l'alcalinité par $\text{SO}^4 \text{H}^2$, puis d'ajouter 4 gouttes de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ au demi).

Il se développe alors une coloration jaune qui augmente d'intensité pendant 10 minutes, puis se maintient pendant quelques heures.

3° En comparant cette coloration avec celle d'une solution titrée, sur laquelle on a pratiqué la même réaction, dans les mêmes conditions, on détermine la teneur en silicate de l'eau à étudier.

B. — DOSAGE DE LA SILICE TOTALE.

Le réactif molybdique ne permet de doser que la silice non colloïdale. Lorsqu'on veut obtenir la teneur d'une eau en silice totale, il faut détruire l'état colloïdal de la silice en appliquant la technique suivante :

Ajouter à 50 cc. d'eau, 0,20 gr. de bicarbonate de soude en poudre (une solution de bicarbonate introduirait de la silice provenant de l'attaque du flacon). Chauffer au bain-marie bouillant dans une capsule de platine.

Après une heure de chauffe, verser dans la capsule 2,4 cc. d'acide sulfurique normal, qui neutralisent le bicarbonate de soude introduit et redissolvent toute la silice. Laisser refroidir, compléter à 50 cc. et doser colorimétriquement. On obtient ainsi la teneur de

l'eau en silice totale. La différence entre la silice totale et la silice non colloïdale permet d'obtenir la teneur de l'eau en silice colloïdale.

C. — CAS DIVERS.

Un certain nombre de cas sont à envisager.

1° Eaux sulfureuses : il sera nécessaire d'oxyder les dérivés sulfurés par le brome et d'éliminer l'excès de ce réactif par l'hyposulfite de soude.

2° Eaux ferrugineuses : on ramènera la teneur en fer à un taux inférieur à 30 mgr. de Fe^2O^3 par litre d'eau, par oxydation au moyen d'un courant d'air et filtration.

3° Eaux phosphatées : dans ce cas, rares pour les eaux minérales, qui ne contiennent, en général, que des traces négligeables de phosphates, il sera nécessaire de les éliminer en les précipitant par addition de 2 cc. de mixture magnésienne pour 200 cc. d'eau.

Pour titrer ensuite colorimétriquement la silice, ajouter 6 gouttes de SO^4H^2 au demi, au lieu de 4 gouttes utilisées habituellement.

Le dosage de la silice par le réactif molybdique n'est pas influencé quand l'eau contient moins de 2 mgr. d'anhydride phosphorique par litre.

DOSAGE DES CHLORURES ALCALINS

Principe. — Les chlorures alcalins, isolés à la suite d'une série d'éliminations, sont pesés.

On opère sur un nombre de litres d'eau variable suivant la teneur en chlorures alcalins :

0,0095 gr. $^{\circ}/^{\circ\circ}$, 10 litres ; 3,0 gr. $^{\circ}/^{\circ\circ}$, 0 litre 500.

On élimine successivement :

1° Le silicium par évaporation de la liqueur au bain-marie en présence d'acide chlorhydrique.

2° Le calcium peut être éliminé avant le silicium, si cela est nécessaire par le carbonate d'ammoniaque. Dans ce cas, après le silicium, on élimine les sels ammoniacaux par calcination.

3° L'acide sulfurique par la benzdine. Il faut en employer de grosses quantités. On se débarrasse de l'excès de benzdine par calcination. Les dernières traces d'acide sulfurique sont éliminées par le baryum.

4° Le magnésium par ébullition avec un lait de

chaux, puis par un traitement au moyen de l'oxyquinoléine.

5° Le calcium par le carbonate d'ammoniaque.

Les sels qui restent sont transformés en chlorures par évaporation en présence d'acide chlorhydrique. Chasser les sels ammoniacaux par calcination.

Le résidu, constitué par les chlorures alcalins, est pesé après dessiccation.

ION K^+

Nous décrivons deux procédés :

I. — *Isolement du potassium sous forme de perchlorate.*

Le premier procédé de dosage de l'ion K que nous allons décrire est un procédé pondéral, basé sur l'insolubilité du perchlorate de potassium dans l'alcool à 97°.

Cette propriété n'est pas spécifique et, si les perchlorates de sodium et de lithium sont solubles dans l'alcool, ce qui rend aisée leur séparation, il n'en est pas de même des perchlorates de calcium, baryum et magnésium qui, dans les mêmes conditions, sont peu solubles ou même insolubles. En outre, le sulfate de sodium, également insoluble dans l'alcool, peut fausser le dosage (Morris).

De tout cela, il résulte un mode opératoire assez complexe, destiné à éliminer les divers éléments susceptibles d'introduire des causes d'erreur.

Réactifs. — 1° Acide perchlorique : il convient de s'assurer de l'absence de potassium. Pour cela, évaporer à sec, au bain-marie, une petite partie de la solution obtenue et traiter le résidu par de

l'alcool à 97°. S'il n'y a pas de perchlorate de potassium, le résidu se dissout facilement.

Dans le cas contraire, il faut purifier l'acide perchlorique : évaporer à sec, traiter par de l'alcool à 97° et filtrer sur amiante. Ensuite distiller l'alcool.

2° Solution de chlorure de baryum.

3° Lait de chaux.

Matériel. — Creuset de Gooch ou Bougie filtrante en verre d'Iena.

MODE OPÉRATOIRE.

Opérer sur une prise d'essai dont le volume varie, suivant la teneur de l'eau en potassium, de 500 cc. (0,08 gr. par l.) jusqu'à 10 litres ((0,001 gr. par l.).

1° Eliminer la silice par la méthode habituelle.

2° Traiter la liqueur par une solution de chlorure de baryum, en quantité suffisante pour éliminer complètement les sulfates. Ce temps est évité lorsque, et c'est le cas le plus fréquent, on pratique le dosage du potassium sur la liqueur provenant du dosage des sulfates. Bardet (*Ann. Inst. Hydrol. et Climatol.*, 1930, 7, 1-61) conseille de précipiter les sulfates par la benzidine. Après filtration, on se débarrasse de la benzidine par calcination, et les dernières traces d'acide sulfurique sont précipitées par le chlorure de baryum.

On éviterait ainsi les inconvénients de l'adsorption par le SO_4Ba , qui est considérable.

3° Traiter ensuite la solution par un lait de chaux, pour éliminer la magnésie.

Débarrasser le filtrat de la chaux et de la baryte, au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Evaporer à sec, puis calciner légèrement le résidu, jusqu'au rouge naissant, pour chasser strictement les sels ammoniacaux.

Répéter cet ensemble de traitements pour éliminer les dernières traces de magnésie.

4° Le résidu, constitué par les chlorures alcalins, est pesé. Ce poids servira à la détermination du sodium par différence.

5° Dissoudre les chlorures dans environ 20 cc. d'eau distillée et ajouter une fois et demie son volume d'acide perchlorique. Evaporer, tout en agitant, jusqu'à consistance sirupeuse. Ajouter alors de l'eau chaude, puis continuer l'évaporation en ajoutant, de temps en temps, de l'eau chaude jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit éliminé, et que les vapeurs denses d'acide perchlorique commencent à se dégager. Verser à nouveau de l'eau chaude, et continuer l'évaporation en remplaçant de temps en temps l'acide perchlorique qui s'est volatilisé.

6° Après refroidissement, traiter la masse par 20 cc. environ d'alcool à 97°, auquel on a ajouté 0,20 gr. d'acide perchlorique (100 cc. de cet alcool dissolvent environ 5 mgr. de perchlorate de potassium, alors que 100 cc. d'alcool à 97° sans addition d'acide perchlorique en dissolvent trois fois plus). Agiter fortement (veiller à ce que les cristaux de perchlorate ne se transforment pas en poudre trop fine, car, dans ces conditions, ils pourraient traverser le filtre).

Isoler le précipité en décantant l'alcool sur un filtre en verre d'Iena, et si le précipité est trop faible, sur un filtre sans cendres placé au fond d'un creuset de Gooch non garni. Traiter à nouveau le précipité dans le vase à précipitation par de l'eau alcoolisée. Laisser décanter, puis verser la majeure partie de l'eau alcoolisée sur le filtre et éliminer l'alcool restant dans le récipient par un léger chauffage.

Dissoudre alors le précipité dans de l'eau chaude à laquelle on ajoute un peu d'acide perchlorique.

Evaporer jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs d'acide perchlorique.

Ajouter alors 1 cc. d'eau alcoolisée, et faire passer le perchlorate de potassium sur le filtre, au moyen d'un agitateur à bout de caoutchouc, afin d'éviter un excès d'eau de lavage.

Laver le précipité avec quelques centimètres cubes d'alcool à 97° et sécher à 130° Peser. Soit n le poids de ClO^4K .

Calcul. 1 gr. de ClO^4K correspond à 0,2815 gr. de K.
 $n \times 0,2815 = K$ en gr. de la prise d'essai.

Rapporter les résultats au litre d'eau à analyser.

II. — *Isolement du potassium sous forme de cobaltinitrite de potassium.*

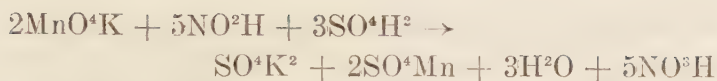
Le second procédé de dosage de l'ion K est basé sur la précipitation du potassium sous la forme d'un complexe analogue au cobaltinitrite de potasse découvert en 1848 par Fischer.

On dispose là d'un procédé de détermination de l'ion K d'une grande sensibilité puisque la technique de Kuisel que nous décrivons plus loin se réalise sur une prise d'essai ne contenant que quelques dixièmes de milligramme de potassium.

Cette réaction ne fut, tout d'abord, utilisée que dans un but qualitatif; c'est ainsi que de Konink et O. Curtman signalaient, presque simultanément, en 1881, des modes de précipitation du cobaltinitrite de potassium, tout en en prévoyant une application quantitative.

En 1898, des études plus précises sont faites sur les acides cobaltinitreux et le complexe nitrite cobaltico-potassique par Rosenheim, Kopell et Gilbert. Ce dernier, ayant conclu à l'inconstance de la composition du complexe, dose le potassium pondéralement, à l'état de chloroplatinate ou de perchlorate, après dissolution du nitrite cobaltico-potassique dans l'acide chlorhydrique.

Malgré quelques essais de détermination du potassium d'après la pesée directe du précipité desséché à l'étuve (110-115°), au moyen de coefficients empiriques, la méthode gravimétrique n'a trouvé que très peu d'adhérents. La première méthode volumétrique fut établie en 1900, par Adie et Wood. Ces auteurs opéraient la précipitation du complexe en milieu acétique. Après avoir séparé le précipité, ils réalisaient son hydrolyse par la soude puis, après élimination de l'hydroxyde de cobalt par filtration, titraient le nitrite de soude libéré par manganimétrie à chaud, suivant la réaction suivante (Lunge) :



Drushel modifia par la suite cette méthode en oxydant directement le cobaltinitrite de potassium, à chaud, par du permanganate en excès, puis en traitant par un excès d'acide oxalique et en déterminant cet excès par manganimétrie. Dans cette réaction, il se forme de l'hydroxyde cobaltique qui peut provoquer une oxydation partielle des nitrites. Aussi, pour calculer la teneur en potassium, il admet un coefficient empirique 0,071, supérieur au coefficient théorique 0,065.

Zaleski montre à nouveau que le complexe n'a pas une constitution constante, ce qui le rend impropre à servir de base à une technique quantitative exacte. Malgré cela, la méthode continue à être appliquée (Hamburger, Clamenn, Kramer).

En 1928, Leulier apporte d'importantes modifications. Il réalise l'oxydation du complexe à froid par MnO^4K en milieu sulfurique, puis titre l'excès de permanganate par iodométrie. Il obtient d'excellents résultats avec un coefficient arbitraire de 0,052 (application aux eaux par Griffon et M^{me} Bernard). Bien que l'on puisse calculer, d'après certains facteurs, la quantité de potassium qui correspond au volume de solution titrée de permanganate employé, Kuisel (1935) conseille de pratiquer des déterminations sur des solutions étalons et de déduire par comparaison la teneur en potassium de la prise d'essai d'eau à analyser.

Il réalise les déterminations sur l'eau à analyser,

une solution à titre connu en potassium, et sur une solution témoin constituée par un mélange en proportions définies de solution titrée de potassium et d'eau à analyser.

Cette solution témoin a pour but de mettre en évidence l'influence perturbatrice de certains éléments, car, si les ions Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et SO_3^{--} n'interviennent pratiquement pas dans la réaction, par contre les borates, les silicates, l'ammonium et le phosphore peuvent y jouer un rôle important.

Kuisel détermine le permanganate de potassium non entré en réaction suivant la méthode de Drushel, par un excès d'acide oxalique, qu'il titre alors par MnO_4K , en employant un réactif indicateur spécial : la ferro-phénanthroline (1).

Procédé au cobaltinitrite. — Technique de Kuisel.

Réactifs. — 1° Solution étalon de potassium : dissoudre 1,1142 gr. de SO_4K^2 dans 500 cc. d'eau distillée.

1 cc. de cette solution renferme 1 mgr. d'ion K.

2° Solution de cobaltinitrite de sodium à 10 %. Cette solution ne se conserve à la glacière que pendant 2 ou 3 jours. Il est recommandé de la préparer au moment de l'emploi.

3° Liqueur de lavage : solution saturée (27 % environ) de chlorure de sodium.

4° Acide acétique normal.

5° Soude normale.

6° Solution à 0,4 % de bleu de bromothymol : solution du sel de sodium dans l'eau distillée.

(1) On trouvera des renseignements sur ce réactif encore peu courant dans : Walden, Hammet, Chapman. A reversible oxidation indicator of high potential especially adapted to oxidimetric titration. *Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 3908.

7° Permanganate de potassium N/50 : préparer cette solution au moment de l'emploi à partir d'une solution N/10.

8° Solution d'oxalate de sodium N/50.

9° Ferro-phénantroline : dissoudre 0,5 gr. de phénantroline (sublimé) dans 10 cc. d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal (N/10).

10° Acide sulfurique 5 N.

Matériel. — Filtre en verre d'Iena 10 G 4.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Opérer sur une prise d'essai de 20 cc. contenant environ 1 mgr. d'ions K. Sauf dans le cas d'une eau suffisamment riche en potassium, on doit procéder à la concentration d'une quantité d'eau déterminée et exactement mesurée, jusqu'à un volume de 20 cc. environ.

2° Ajouter à la prise d'essai, placée dans un récipient en verre Pyrex, 2 gouttes de la solution de Bleu de bromothymol, puis, goutte à goutte, de la soude normale jusqu'à coloration bleue.

Chauffer alors jusqu'à légère ébullition et la maintenir pendant 20 minutes, pour chasser les sels d'ammonium qui pourraient exister dans la solution. Au bout de ce temps, il ne reste plus dans le récipient qu'un volume de liquide de 10 cc. environ.

3° Ajouter, goutte à goutte, de l'acide acétique normal, jusqu'à ce que la coloration de la liqueur soit à nouveau jaune, puis, d'un seul jet, 15 cc. de la solution de cobaltinitrite de soude. Laisser reposer pendant 6 heures.

Au bout de ce temps, retenir le fin dépôt jaune qui

s'est formé sur un filtre d'Iéna 10 G⁴. Rincer le récipient à l'aide de la solution de lavage et porter le liquide sur le filtre. Laver trois fois encore avec, chaque fois, 5 cc. de liquide de lavage. Sécher par aspiration douce. Remplacer le précipité dans le récipient en verre Pyrex.

4° Humidifier le précipité avec un peu d'eau, puis ajouter 20 cc. d'acide sulfurique 5 N et 25 cc. de solution de $\text{MnO} \cdot \text{K}$ N/50.

Porter le tout à 60-70°. Laisser reposer pendant 30 minutes. Au bout de ce temps, le précipité jaune est dissous (s'il ne l'est pas, chauffer à nouveau) et la solution de permanganate s'est partiellement décolorée.

5° Titrer indirectement le permanganate de potassium qui n'est pas entré en réaction.

Pour cela, ajouter, avec une burette, une quantité déterminée de solution d'oxalate de sodium N/50, de façon à décolorer complètement la liqueur. Puis, en présence de 3 ou 4 gouttes de solution ferro-phénanthroline comme indicateur, titrer l'excès d'oxalate de sodium, par la solution de permanganate N/50, jusqu'à apparition d'une coloration bleue.

Traiter de la même façon la solution étalon (contenant 1 ou 2 mgr) et la solution à essayer.

Calcul. — Soit n le nombre de centimètres cubes de solution de permanganate N/50 utilisée pour titrer la solution à analyser :

soit n^1 le nombre de centimètres cubes pour la solution étalon;

soit Z, le taux en mgr. de la solution étalon en ions K.

$$\frac{n \times Z}{n^1} = \text{ions K en mgr. de la solution à analyser.}$$

Rapporter les résultats au litre d'eau. Les limites d'erreur de cette méthode sont de 1,5 %.

Remarque. — La précipitation du complexe est parfois rendue difficile par la présence de grandes quantités de sels de fer (au-dessus de 0,3 mgr par 20 cc. de liqueur).

Dans ce cas, ajouter de la solution de soude saturée et éliminer, par filtration, l'hydroxyde de fer.

III. — Autre méthode.

Signalons une méthode colorimétrique due à Wrangel (1930), qui évalue le complexe par colorimétrie par formation de nitroso-indol.

Nous n'insistons pas à son sujet.

ION Li^+

Principe. — Le lithium, en présence de sodium et de potassium, est isolé grâce à la solubilité de son chlorure dans l'alcool amylique, puis après transformation en sulfate, est dosé pondéralement.

C'est Gooch qui a montré que le chlorure de lithium anhydre est soluble dans l'alcool amylique anhydre : 15 gr. d'alcool amylique dissolvent, à froid, 1 gr. de chlorure de lithium, tandis que le chlorure de sodium a seulement une solubilité de 1/30.000 et le chlorure de potassium 1/24.000.

Nous avons adopté la modification que Bardet a apporté à la méthode de Gooch. L'alcool amylique destiné à dissoudre le chlorure de lithium surnage, en effet, la solution aqueuse, et lorsque la cristallisation des chlorures se produit, il ne mouille pas les cristaux, ce qui empêche une dissolution complète du chlorure de lithium. Bardet préconise donc l'emploi du mélange pyridine-alcool amylique. La pyridine dissout le chlorure de lithium, ne dissout pas les chlorures de sodium et de potassium. Elle a un point d'ébullition de 116° , et elle a de plus l'avantage de donner avec l'eau et l'alcool amylique un mélange homogène.

Signalons que, en 1930, Brown et Ready ont proposé l'acétone comme solvant du chlorure de lithium, et que Caley précipite le chlorure de lithium en solution dans l'alcool amylique à l'état de stéarate de lithium. Cette méthode permettrait de déceler 0,00002 gr. de Li par centimètre cube.

Méthode pondérale.

Réactifs. — 1° Alcool amylique.

2° Pyridine.

3° Acide chlorhydrique concentré.

4° Acide sulfurique étendu.

Matériel. — Filtre d'amiante.

Capsule de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Evaporer un nombre de litres d'eau variable suivant la teneur présumée de celle-ci en lithium : pour 10 mgr. °/° , 2 litres ; pour 2 mgr. °/° , 10 litres ; pour 0,1 mgr. °/° , 100 litres. La solution à doser ne doit pas renfermer plus de 0,20 gr. de chlorure de lithium.

L'évaporation (qui peut être réalisée sous pression réduite dans des ballons en verre Pyrex) est poussée jusqu'à 1 litre environ.

Pendant cette évaporation, des précipitations diverses se produisent. C'est ainsi que Urbain signale que, dans le cas des eaux sulfatées calciques, il se forme un dépôt important constitué principalement par du sulfate de calcium qui retient par adsorption une quantité de lithium appréciable. Ce dépôt, après

avoir été séparé par filtration, est transformé en carbonate par ébullition prolongée avec une solution de carbonate de soude. La liqueur, après lavage du carbonate, est acidifiée par HCl et ajoutée à la solution.

Éliminer alors la silice en évaporant à sec en présence d'acide chlorhydrique. Reprendre par l'eau, puis précipiter l'acide sulfurique par le benzidine. Éliminer les dernières traces de SO^4H^2 par le chlorure de baryum. Séparer la magnésie par ébullition de la liqueur avec un lait de chaux. Éliminer la chaux par le carbonate d'ammonium.

Débarrasser la liqueur de la majeure partie du sodium, par addition d'un gros excès d'acide chlorhydrique.

Dans la solution, réduite à un petit volume, éliminer les dernières traces de magnésie par l'oxyquinoléine.

2° Placer la solution, aussi concentrée que possible, dans une fiole conique de 50 cc. Ajouter 5 ou 6 cc. d'alcool amylique et 5 cc. de pyridine.

Placer le flacon sur une plaque d'amiante et chauffer doucement. La solution aqueuse qui est à la partie inférieure commence bientôt à bouillir. La vapeur d'eau se dégage. Si des soubresauts pouvant occasionner des pertes se produisent, munir la fiole d'un bouchon à deux trous, dans lesquels passent 2 tubes permettant le passage d'un courant d'air qui régularise et accélère l'évaporation de l'eau. Quand l'eau est complètement éliminée, les chlorures de potassium et de sodium se précipitent, tandis que le chlorure de lithium reste en solution.

Pendant l'évaporation de la solution aqueuse de chlorure de lithium, il se forme par hydrolyse LiOH insoluble dans l'alcool amylique. Pour le faire passer complètement en solution, traiter l'ensemble par 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir 3 minutes.

Distiller ensuite jusqu'à ce que la température monte vers 130° . A ce moment, la pyridine est éliminée.

Filtrer le liquide, encore chaud, sur un petit filtre d'amiante, et laver les particules de chlorures précipitées par l'alcool chaud.

Evaporer le filtrat à sec vers 130° . On obtient un résidu de chlorure de lithium. Le dissoudre dans un peu d'eau et ajouter de l'acide sulfurique étendu.

Filtrer sur un creuset de platine taré pour éliminer les parties charbonneuses.

Evaporer au bain-marie, chasser l'acide en excès, en chauffant un peu le creuset, puis en calcinant légèrement. Refroidir sous dessiccateur.

Peser, soit n gr. de SO^4Li^2 .

Calcul: 1 gr. de SO^4Li^2 correspond à 0,1272 gr. de lithium.

$n \times 0,1272 =$ poids de lithium de la prise d'essai.

Rapporter au litre d'eau.

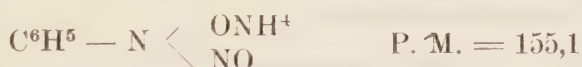
ION Na^+

La teneur en sodium d'une eau est obtenue par différence entre le poids total des chlorures alcalins et les poids des chlorures correspondant aux quantités de potassium et de lithium dosées

ION Fe

Nous avons adopté pour doser le fer la méthode pondérale au cupferron.

C'est en 1894 que Wolh et Bamberger ont décrit la préparation du cupferron ou sel d'ammonium de la nitroso-phényl-hydroxylamine.



Ce corps se présente sous l'aspect de paillettes cristallines brunâtres. Peu stable à l'air, il perd NH^3 et l'acide libéré s'oxyde en donnant du nitrobenzène.

A des pH différents pour chaque cation, une solution aqueuse de cupferron précipite les sels des ions : fer, aluminium, plomb, mercure I et II, bismuth, étain, titane, argent, cadmium, antimoine, molybdène, cérium, chrome, zirconium, vanadium, thorium, nickel, zinc, alcalino-terreux. Une étude de ces précipitations se trouve dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences de 1925 (Auger, Lafontaine et Caspar). Le cupferron fut introduit en analyse quantitative, en 1909, par Baudisch, qui l'utilisa pour doser le fer.

Par la suite, de nombreuses études lui furent consa-

créées (Brown, 1917; Lundell, 1921; Lundell et Knowles, 1920).

Pour doser l'ion Fe dans une eau minérale, on isole le fer et l'aluminium par une méthode en tous points semblable à celle de Frésenius. Le mélange d'oxydes de fer et d'aluminium obtenu est redissous dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré. Dans ces conditions, le fer seul est précipité par addition, à la liqueur, de cupferron, l'aluminium n'étant précipité qu'en milieu neutre.

Méthode au cupferron.

Principe. — Le fer, après avoir été précipité par le cupferron, est dosé pondéralement à l'état de Fe_2O_3 , après une minéralisation.

Réactifs. — 1° Acide chlorhydrique.

2° Ammoniaque.

3° Solution aqueuse de cupferron : dissoudre environ 5 gr. de cupferron dans 100 cc. d'eau distillée froide. On obtient une solution légèrement jaune. Cette solution peut être utilisée pendant plusieurs mois, à condition de l'agiter de temps en temps, avec quelques gouttes d'ammoniaque.

(Pour conserver le cupferron, on place dans chaque flacon un petit sachet de carbonate d'ammoniaque.)

4° Sulfure d'ammonium : il ne doit pas contenir de carbonate d'ammonium. Comme l'ammoniaque du commerce en contient toujours, elle ne peut être employée telle qu'elle à la préparation du sulfure d'ammonium. Elle doit être, au préalable, débarrassée des ions CO_3H comme suit : on met environ 500 cc. d'ammoniaque concentrée avec 10 gr. de chaux fraîchement éteinte dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant relié à un tube à chaux sodée. Abandonner pendant un jour, en agitant fréquemment.

On chauffe ensuite 300 ou 400 cc. d'eau dans un ballon, en y faisant passer en même temps un courant d'air ayant passé dans

de la potasse concentrée, puis sur une colonne de chaux sodée. On laisse refroidir dans le courant d'air. On relie ce ballon à celui contenant l'ammoniaque, qu'on place sur un bain-marie. NH_3 se dégage et est complètement absorbé par l'eau.

Avec cette ammoniaque, on prépare le sulfure d'ammonium, en la saturant avec de l'hydrogène sulfuré.

Technique. — 1° Opérer sur une prise d'essai dont le volume est déterminé d'après la teneur approximative de l'eau en fer. (0,00003 gr. Fe $^{\circ}/^{\circ}$: 40 litres environ; 0,005 gr. $^{\circ}/^{\circ}$: 3 litres.)

2° Eliminer la silice par évaporation de l'eau, au bain-marie, en présence d'acide chlorhydrique. La silice est insolubilisée. Par filtration, on obtient une liqueur chlorhydrique qui est placée dans une fiole conique.

3° Ajouter de l'ammoniaque : il se forme un précipité. Compléter cette précipitation par addition de sulfure d'ammonium, jusqu'à ce que l'on en ressente nettement l'odeur. Laisser reposer pendant une dizaine d'heures.

Séparer le précipité soit par filtration, soit par centrifugation. Sécher. Si on a filtré, incinérer le filtre sur fil de platine et ajouter les cendres au précipité.

4° Reprendre le précipité par l'acide chlorhydrique dilué dans une capsule de porcelaine. Quand le dégagement d'hydrogène sulfuré a cessé, chauffer à l'ébullition pour chasser l'acide sulfhydrique en dissolution et ajouter une très petite quantité d'acide azotique concentré.

Chauffer alors jusqu'à dissolution complète. Eva-

porer à sec, ajouter un peu d'acide chlorhydrique concentré, puis évaporer, de nouveau, à sec pour transformer en chlorures les nitrates qui pourraient s'être formés.

Humecter la masse sèche avec 2 ou 3 gouttes d'HCl concentré. Ajouter de l'eau chaude et éliminer, par filtration, le soufre précipité. Laver à l'eau chaude.

5° Si la précipitation s'est faite en présence de beaucoup de calcium ou de magnésium, on doit redouter une adsorption possible de ces ions. Recommencer alors, sur un filtrat, la précipitation par le sulfure d'ammonium, comme il est indiqué plus haut.

6° Neutraliser alors exactement la liqueur chlorhydrique obtenue, par du carbonate d'ammoniaque, pour séparer le fer et l'aluminium (un excès de carbonate d'ammoniaque entraînerait Mn). Filtrer et redissoudre le précipité par de l'acide chlorhydrique dilué.

7° Dans la solution obtenue, oxyder le fer, par addition de chlorate de potasse :



Le chlore libéré a une action oxydante.

Porter la liqueur à l'ébullition et la maintenir jusqu'à ce que tout le chlore soit chassé, et qu'on ait un volume d'environ 25 cc.

8° Ajouter 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré, puis 100 cc. d'eau distillée froide.

Refroidir, puis additionner lentement de solution de cupferron. Il y a formation immédiate d'un pré-

écipité brunâtre, dont une partie reste en suspension, et l'autre, cristallisée, tombe au fond.

La formation d'un précipité blanc cristallin indique que le fer est précipité en totalité.

Ajouter un excès de solution cupferron. Agiter.

(On a conseillé, dans le cas où le précipité floccule mal, de le dissoudre par addition d'un peu d'éther, puis de le faire réapparaître, en chassant l'éther par de l'eau bouillante. Le précipité nouveau est alors très léger, plus fin, d'apparence plus minérale que le premier, et par suite, la filtration ultérieure est trop longue. Ce procédé ne présente donc pas d'avantages réels.)

Collecter le précipité sur un filtre et le laver à l'eau distillée jusqu'à ce que la réaction des acides minéraux ait disparu. Laver ensuite le précipité avec de l'ammoniaque diluée (1 vol. de NH_4OH pour 1 vol. d'eau), afin d'éliminer le cupferron libre.

Laver une dernière fois à l'eau distillée froide.

9° Placer le filtre contenant le précipité à l'étuve. Opérer à une température de 60° au maximum, car à une température plus élevée, le précipité se décomposerait et passerait à travers le filtre. Laisser à l'étuve pendant plusieurs heures.

Séparer alors le filtre du précipité, faire brûler le filtre enserré dans un fil de platine et faire tomber les cendres dans la capsule tarée contenant déjà la précipité.

Chauffer alors doucement. Le précipité noircit, se liquéfie et se boursouffle en dégageant des vapeurs blanches, puis des vapeurs rutilantes provenant de la décomposition du cupferron. Lorsque le précipité est

réduit à une masse charbonneuse, calciner, reoxyder par quelques gouttes d'acide azotique, puis calciner à nouveau. Peser.

Calcul : Poids de Fe^2O^3 obtenu $\times 0,7 = \text{Fe}$ de la prise d'essai.

Rapporter au litre d'eau à analyser.

ION Al^{+++}

Principe. — L'aluminium est dosé pondéralement après précipitation à l'état de Al^2O^3 par le chlorhydrate d'ammonium et l'ammoniaque.

On opère, en général, sur le filtrat et les liqueurs de lavage ayant servi au dosage du fer par le cupferron. La présence de cupferron impose la technique suivante :

Réactifs. — 1° Carbonate de sodium cristallisé.

2° Nitrate de sodium cristallisé.

3° HCl dilué.

4° Solution de NH^4Cl à 10 %.

5° Ammoniaque.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Evaporer la liqueur ayant servi au dosage du fer et contenant un excès de cupferron, à sec, au bain-marie, puis calciner le résidu dans une capsule de platine, avec environ 2 grammes de CO^3Na^2 et 3 grammes de NO^3K ou NO^3Na .

2° Reprendre le résidu de cette calcination par de l'acide chlorhydrique dilué.

A la solution chaude ajouter alors un grand excès

de solution de NH_4Cl au 1/10 (environ 50 cc.) et de l'ammoniaque en très léger excès.

Porter à l'ébullition et maintenir celle-ci jusqu'à élimination de la presque totalité de NH_4OH , le liquide restant toutefois alcalin.

3° Laisser déposer le précipité d'alumine, décanner le liquide encore chaud sur un filtre sans cendres, laver le précipité à plusieurs reprises à l'eau chaude, par décantation, et jeter enfin le précipité sur le filtre.

Laver le précipité complètement avec de l'eau contenant un peu de chlorhydrate d'ammonium.

4° Dessécher à l'étuve à 105° et calciner au four à moufle, dans un creuset taré. Peser.

Calcul : Poids de $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,53 = \text{Al}$ de la prise d'essai.

Rapporter les résultats au litre d'eau à analyser.

ION Mn^{++}

On emploie le plus souvent une méthode colorimétrique.

Principe. — Le manganèse est transformé en permanganate, par oxydation au moyen du persulfate de potassium, en présence de nitrate d'argent. Le permanganate formé est dosé soit par colorimétrie, soit par volumétrie.

Réactifs. — 1° Acide sulfurique.

2° Acide nitrique.

3° Persulfate de potassium pulvérisé.

4° Solution au 1/10 de nitrate d'argent.

5° Solution étalon de Manganèse : on utilise suivant les cas des solutions contenant 1 mgr., 1/10, 1/100 et même 1/1000 de mgr. de manganèse par cc.

On peut préparer ces solutions :

a) Avec le sulfate de manganèse anhydre SO^4Mn : traiter le sulfate de manganèse au rouge vers 500° (à $500-700^\circ$, il y aurait dissociation). Laisser refroidir.

Poids de manganèse $\times 2,709 =$ poids de SO^4Mn .

b) Avec le chlorure manganeux $MnCl^2$.

Matériel. — 1° Tubes en verre Pyrex de 70 cc.

2° Colorimètre.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Pratiquer le dosage du manganèse soit sur la liqueur ayant servi au dosage du fer et de l'aluminium, soit directement sur l'eau à analyser (1).

Utiliser, dans ce dernier cas, une quantité d'eau variant de un à plusieurs litres, suivant la teneur présumée en manganèse.

2° Avant d'opérer la transformation du manganèse en permanganate, il convient d'éliminer les corps susceptibles de réagir sur ce dernier, et de fausser le dosage, en modifiant l'intensité de sa coloration. Parmi ces corps, il faut tenir compte des chlorures et de la matière organique.

a) Les chlorures, dans certaines conditions de température et de concentration, peuvent désoxyder le permanganate en libérant du chlore



Pour les éliminer, évaporer la prise d'essai à sec et traiter le résidu par quelques gouttes d'acide sulfurique à 1/10. Evaporer à siccité, puis chauffer assez fortement au bain de sable pour chasser l'acide chlorhydrique des chlorures. Renouveler cette opération plusieurs fois si cela est nécessaire, jusqu'à ce que, par transformation complète des chlorures en sulfates, le chlore soit totalement éliminé.

b) La matière organique a un pouvoir réducteur marqué sur le permanganate.

(1) Dans les eaux ferrugineuses l'élimination du fer est indispensable.

Pour la détruire, ajouter alors quelques gouttes d'acide nitrique et calciner. De cette façon, toute la matière organique est détruite. Reprendre alors le résidu par de l'acide azotique au quart, à deux reprises, au moins, pour dissoudre tous les sels solubles.

3° Additionner la solution nitrique, placée dans un tube à essai, de 5 gouttes de solution de nitrate d'argent et de 0,25 gr. environ de persulfate de potassium pulvérisé.

Chauffer doucement au bain-marie : il se forme au début un léger trouble jaunâtre, puis, au bout d'une minute environ, la coloration rose, caractéristique de l'acide permanganique, apparaît. Porter à l'ébullition pour décomposer l'excès de persulfate, réaction qui se manifeste par le dégagement de nombreuses bulles d'oxygène. La coloration est alors très nette et son intensité est proportionnelle à la teneur en manganèse de la prise d'essai.

Calcul. — La comparaison au colorimètre de cette solution avec la solution étalon traitée dans les mêmes conditions, permet de calculer sa teneur en manganèse.

Rapporter au litre d'eau.

Variante. — On peut déterminer volumétriquement le permanganate formé au moyen d'une solution titrée d'anhydride arsénieux. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration de la liqueur, ou tout au moins l'apparition d'une teinte jaune verdâtre.

De la quantité de liqueur titrée utilisée, on peut déduire la teneur en manganèse de la prise d'essai.

ION Ca^{++}

Nous disposons, pour déterminer le calcium dans les eaux, de deux excellentes méthodes. Pour des eaux riches en calcium : 0,700 gr. à 0,800 gr. par litre, nous emploierons la méthode pondérale, mais le plus souvent, pour des eaux à teneur moyenne en calcium : 0,100 gr. par litre, nous aurons avantage à utiliser la méthode volumétrique, qui nécessite une prise d'essai moins importante, ce qui diminue la longueur de la détermination.

L'isolement du calcium, dans les deux méthodes, repose sur la même donnée.

Principe. — On précipite le calcium en présence de magnésium et d'alcalins, en utilisant l'insolubilité dans l'eau chaude de l'oxalate de calcium.

L'oxalate de magnésium est relativement soluble dans l'eau chaude. De plus, dans un excès d'oxalate d'ammonium, il devient beaucoup plus soluble, par suite de la formation de sels complexes. Cette formation est d'autant plus complète que l'oxalate d'ammonium est moins dissocié en ions. Pour diminuer la dissociation de l'oxalate d'ammonium, on ajoute un sel

d'ammonium facilement dissociable : le chlorure d'ammonium.

Dans la méthode pondérale, le précipité d'oxalate de calcium, après séparation, est transformé en oxyde CaO , qu'on pèse.

La méthode volumétrique détermine le précipité d'oxalate par manganimétrie. Cette méthode a été établie en 1853 par Hempel. Nous avons adopté la technique de Kuisel, basée sur les indications de Richards, qui est adaptée spécialement à l'étude des eaux.

Méthode pondérale.

Réactifs. — 1° Chlorure d'ammonium.

2° Acide oxalique.

3° Acide chlorhydrique.

4° Oxalate d'ammonium.

5° Acide nitrique.

6° Nitrate d'argent.

7° Solution aqueuse de Methylorange à 0,1 %.

Matériel. — Creuset de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Opérer sur un volume d'eau variable suivant la teneur présumée en calcium : pour 0,700 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 0 l. 500; pour 0,100 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 5 litres.

Éliminer la silice par évaporation au bain-marie en présence d'acide chlorhydrique.

Éliminer ensuite les métaux du groupe du fer par l'ammoniaque.

Étendre la solution avec de l'eau chaude, de telle

sorte que le magnésium s'y trouve à une concentration N/50 au maximum. Ajouter alors une grande quantité de chlorure d'ammonium.

2° Verser dans cette solution, pour précipiter le calcium, une solution concentrée et bouillante d'acide oxalique, qui est traité par 3 ou 4 fois son poids d'acide chlorhydrique pour diminuer sa dissociation.

A la solution bouillante, à peine colorée par le méthylorange, ajouter lentement, par intervalles, en agitant constamment de l'ammoniaque étendue jusqu'à coloration jaune. On doit atteindre la fin de la neutralisation, au bout d'une demi-heure environ.

Ajouter ensuite un grand excès d'une solution chaude d'oxalate d'ammonium à saturation.

Laisser reposer le précipité pendant 4 heures. Filtrer et laver avec la solution chaude d'oxalate d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur filtrée, acidulée par l'acide oxalique, ne donne plus aucun précipité par l'azotate d'argent.

3° Le précipité, qui contient: 0,1 à 0,2 % de magnésium, est placé, humide mais égoutté le plus possible, dans un creuset de platine. Le papier est étalé sur les parois du creuset et celui-ci est placé, incliné sur un triangle de platine reposant sur un triangle de fer (on évite ainsi le contact du fer et du platine qui donne un alliage qui pourrait détériorer la capsule). On incline le couvercle contre le bord supérieur du creuset et on chauffe le couvercle. Le filtre sèche, tombe, se carbonise lentement et brûle.

On approche alors la flamme peu à peu du creuset

et on chauffe à pleine flamme, jusqu'à poids constant. Refroidir sous dessiccateur. Peser.

Calcul. — Soit n le poids de CaO obtenu.

$n \times 0,714 =$ poids de calcium contenu dans la prise d'essai.

Rapporter les résultats au litre d'eau.

Méthode volumétrique de Kuisel.

Kuisel a introduit dans cette méthode quelques modifications. C'est ainsi que, utilisant le filtrat obtenu après élimination de l'oxalate de calcium, pour la détermination de l'ion Mg , il préconise un lavage prolongé du précipité.

De plus, la titration directe du préecipité d'oxalate, ne donnant pas de bons résultats, il conseille de traiter le précipité par un excès connu de solution titrée de MnO^+K , à chaud, d'ajouter ensuite un excès d'oxalate de soude, puis de titrer cet excès par le permanganate en présence de ferro-phénanthroline (1).

Réactifs. — 1° Solution d'oxalate d'ammonium à 4 %.

2° Acide acétique normal.

3° Solution d'acétate d'ammonium 4 N.

4° Solution de permanganate de K N/10.

5° Solution d'oxalate de Na N/10.

Remarque. — Les solutions titrées de permanganate de potasse et d'oxalate de sodium étant peu stables, il importe de les titrer avant chaque détermination. La solution de MnO^+K N/10 est

(1) On trouvera des renseignements sur ce réactif encore peu connu dans l'article de Walden (G. H.), Hammet (L. P.) et Chapman (R. P.) — *A reversible oxidation indicator of high potential especially adapted to acidimetric titration*, Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 3908.

titrée d'après une quantité connue d'oxalate de Na et on introduit alors le facteur de correction f . La solution d'oxalate de Na N/10 est titrée par rapport à la solution corrigée de MnO^4K et on introduit le facteur g .

6° Bleu de bromothymol : préparer une solution à 0,04 % du sel de Na, dans l'eau distillée.

7° Ferro-phénanthroline (1) : dissoudre 0,5 gr. de phénanthroline (sublimé) dans 10 cc. d'une solution de sulfate de fer ammoniacal N/10. Ajouter 500 cc. d'eau distillée.

8° Solution d'acide sulfurique à 20 %.

9° Oxalate de Na pur.

10° Liqueur de lavage : solution à 1 % d'oxalate d'ammonium saturée d'oxalate de calcium.

Matériel. — Une bougie en verre d'Iena 10 G 4.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Opérer, d'après Kuisel, sur une prise d'essai d'environ 15 cc. contenant de 10 à 30 mgr. de calcium et placée dans un récipient de Pyrex. En présence de 4 gouttes d'indicateur au bleu de bromothymol, ajouter 10 cc. d'ammonium 4 N et 15 cc. d'acide acétique N. Chauffer.

Chauffer, par ailleurs, une certaine quantité de la solution d'oxalate d'ammonium. Dès que les deux solutions sont en ébullition, ajouter à la solution d'essai un jet doux de 20 cc. de la solution d'oxalate d'ammonium. Maintenir l'ébullition pendant encore 5 minutes. Pendant ce temps, ajouter peu à peu 10 cc. de solution d'ammoniacale N. Laisser refroidir aux environs de 50° C, puis ajouter goutte à goutte de l'ammoniacale jusqu'à virage au bleu vert (pH d'environ 7,2).

Faire déposer le précipité pendant 4 heures.

Porter ensuite le précipité sur une bougie en verre d'Iéna 10 G 4, laver le récipient et le précipité à sept reprises au moins, avec, chaque fois, 2 cc. de la solution de lavage chauffée à 50° C.

Reporter ensuite le précipité dans le récipient.

2° Pour titrer le précipité d'oxalate de calcium, l'humecter avec quelques centimètres cubes d'eau, ajouter 20 cc. d'acide sulfurique à 20 %, puis 25 cc. de solution de MnO^4K N/10.

Chauffer à environ 60° C pendant 10 minutes.

Ajouter 5 cc. de solution d'oxalate de Na N/10. Laisser reposer 2 à 3 minutes : la solution doit devenir claire et incolore.

Ajouter 3 gouttes d'indicateur à la ferro-phénanthroline : la solution prend une teinte orangée.

Titrer de suite par la solution de MnO^4K N/10 jusqu'à la coloration bleue, en agitant doucement.

Soit n cc. de MnO^4K N/10 employé.

Calcul : 1 cc. de MnO^4K N/10 correspond à 2,003 milligrammes de calcium :

$(25 \times f) - (5 \times g) + (n \times f). 2,003 = \text{Ca en mmg. de la prise d'essai.}$

Rapporter les résultats au litre d'eau.

ION Mg

Nous décrirons deux méthodes de dosage de l'ion Mg, l'une pondérale, l'autre volumétrique.

I. — *Méthode pondérale de Gibbs.*

Principe. — Cette méthode est basée sur la précipitation du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qui, par calcination, est transformé en pyrophosphate de magnésium, qu'on pèse.

Réactifs. — 1° Solution de phosphate ammoniaco-sodique normale.

2° Ammoniaque à 10 %.

3° Ammoniaque à 2,5 %.

Matériel. — Capsule de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

Opérer sur un volume d'eau variable suivant la teneur en ion Mg : 0,100 gr. °/° : 0 l. 500 ; 0,00005 grammes °/° : environ 100 litres. Utiliser en général le liquide filtré, provenant du dosage de l'ion Ca après élimination à l'état d'oxalate.

Neutraliser la solution, si cela est nécessaire, par un peu d'ammoniaque et la traiter ensuite, à l'ébul-

lition, par une solution normale de phosphate ammoniaco-sodique ($\text{PO}^4\text{H}\text{NH}^+\text{Na}$, 4 H^2O) jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

Il se précipite 90 % du magnésium présent, à l'état de phosphate de magnésium $\text{PO}^4\text{H}\text{Mg}$.

Ajouter alors de l'ammoniaque à 10 % en remuant constamment. Il faut environ le tiers du volume de la solution. Le précipité amorphe est alors transformé en phosphate ammoniaco-magnésien cristallin ($\text{PO}^4\text{NH}^+\text{Mg}$).

Le magnésium qui était resté en solution lors de la première précipitation, se transforme aussi en un composé cristallin.

Après un repos de 2 ou 3 heures, verser la liqueur claire surnageante sur un filtre et laver trois fois le précipité, par décantation, avec de l'ammoniaque à 2,5 %.

Jeter ensuite le précipité sur le filtre et le laver complètement à l'ammoniaque à 2,5 %.

Sécher à l'étuve, placer le précipité dans un creuset de platine taré, brûler le filtre, ajouter les cendres au précipité et couvrir le creuset.

Chauffer tout d'abord très doucement, jusqu'à disparition de l'odeur de l'ammoniaque, puis élever la température et finir au chalumeau.

On doit obtenir une masse blanc de neige, que l'on pèse après refroidissement au dessiccateur.

Calcul. — On calcule le poids de magnésium x de la prise d'essai à partir du poids p de pyrophosphate de magnésium obtenu, d'après l'équation :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 & & p \\
 \hline
 2 \text{ Mg} & & x \\
 \\
 2 \text{ Mg} \times p & & 48 \times p \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 & & 222
 \end{array}$$

Rapporter les résultats à 1 litre d'eau.

II. — Méthode volumétrique à l'oxyquinoléine.

C'est en 1907 que Morner signala la précipitation de l'ion Mg par l'oxyquinoléine.

Hahn en 1926 et Berg en 1927 proposèrent l'utilisation de ce réactif pour la détermination du magnésium.

Enfin Luck et Meyer (1928) appliquèrent cette méthode à l'analyse de l'eau.

Le magnésium forme avec l'O. oxyquinoléine une combinaison insoluble jaune verdâtre, cristallisée lorsque la précipitation s'opère dans certaines conditions définies.

L'O. oxyquinoléine n'est pas un réactif spécifique du magnésium. C'est Berg qui a défini les conditions permettant la précipitation du magnésium sans entraînement du fer et de l'aluminium.

TECHNIQUE DE BERG.

Principe. — Le magnésium est entraîné dans une combinaison avec l'O. oxyquinoléine. Après avoir séparé le complexe formé, on l'évalue d'après la quan-

tité de brome qu'il fixe lorsqu'on le met en présence d'une solution titrée de bromate bromurée en milieu acide.

Réactifs. — 1° Solution à 2 % de o. oxyquinoléine dans de l'alcool à 95° exempt d'acide. La solution peut se conserver quelques jours.

2° Solution d'acétate d'ammonium 4 fois normale. On neutralise cette solution par l'ammoniaque en présence de phénolphthaléine.

3° Solution d'acétate d'ammonium à 5 %. Neutraliser cette solution comme la précédente.

4° Solution de bromate N/10 : dissoudre 5,5674 gr. de bromate de potassium et 22 gr. de bromure de potassium dans 2 litres d'eau bidistillée.

1 cc. de cette solution correspond à 0,3035 mgr. de magnésium (à l'état de complexe d'oxyquinoléine). Cette solution doit être conservée à l'abri de la lumière et des poussières.

5° Iodure de potassium cristallisé.

6° Solution d'hyposulfite de soude N/10 : dissoudre 25 gr. d'hyposulfite de soude dans 1 litre d'eau bidistillée. Abandonner cette solution pendant 2 mois au moins à l'abri de l'air et de la lumière. Titrer cette solution avant l'emploi.

7° Solution d'amidon à 2 %.

8° Acide chlorhydrique 6 N.

9° Acide sulfurique à 20 %.

10° Solution alcoolique de phénolphthaléine à 2 %.

11° Solution alcoolique de Rouge de Méthyle à 0,05 %.

Matériel. — Filtre d'Iena 10 G 4 placé sur un flacon spécial relié à une trompe à vide.

MODE OPÉRATOIRE.

On opère la détermination du magnésium sur le filtrat recueilli après isolement du calcium à l'état d'oxalate (voir ion Ca).

Placer le filtrat dans un bécher de 500 cc.

1° Ajouter 30 cc. de solution d'acétate d'ammonium 4 N, 1 goutte de solution de phénolphtaléine à 2 %. La solution devient jaune. Continuer à chauffer jusqu'à apparition des premières bulles. Retirer alors le bécher du feu et le couvrir, pendant le refroidissement, avec un filtre rond d'un diamètre suffisant.

Au cours du refroidissement, on observe la formation du précipité renfermant le magnésium. Le complexe se présente, au début de la précipitation, en petits cristaux vert-gris, à la surface du liquide.

Agiter le bécher de temps en temps pour éviter que les cristaux se déposent sur la paroi du récipient.

Après un repos de 3 heures, vaseliner légèrement le bord du bécher, puis faire passer, à l'aide d'un agitateur en verre, le précipité sur le filtre d'Iéna 10 G 4.

Dessécher le précipité par aspiration.

Rincer le bécher avec 30 cc. de solution d'acétate d'ammonium à 5 % neutralisée et chauffée à 80°, agiter et transférer le liquide sur le filtre. Répéter ce lavage à 4 reprises avec chaque fois 10 cc. de solution d'acétate d'ammonium.

Sécher le précipité par aspiration.

2° Placer le filtre et le précipité dans le bécher, rincer le flacon aspirateur à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis replacer le filtre sur ce flacon.

Introduire alors, dans le bécher, 10 cc. d'acide chlorhydrique 6 fois normal chauffé à 70°, puis transférer avec soin (tourner et rincer le récipient) cet acide chlorhydrique sur le filtre contenant le précipité.

Laisser en contact un certain temps, puis, par aspiration, entraîner dans le flacon la liqueur chlorhydrique contenant en solution le complexe oxyquinoléine-Mg.

Laver le bécher et le filtrer à 4 reprises avec chaque fois 10 cc. d'HCl 6 N, chauffé à 70°.

Rincer ensuite en ajoutant, par petites quantités, 100 cc. d'eau bi-distillée.

3° Ajouter à la solution chlorhydrique obtenue 20 cc. d'acide sulfurique à 20 % et 3 gouttes de solution de rouge de méthyle à 0,05 %. Chauffer au bain-marie à 40-50°.

Introduire alors, à l'aide d'une burette, une quantité connue et en excès de solution bromate N/10, bromure de telle façon que la coloration rouge orangé devienne jaune doré.

Pour mesurer l'excès de la solution de bromate non entré en réaction, introduire dans le flacon 1 gr. environ d'iodure de potassium et agiter jusqu'à dissolution.

Il se forme un précipité brun chocolat.

Ajouter alors dans la liqueur quelques gouttes de solution d'amidon puis de la solution N/10 d'hypo-sulfite de soude jusqu'à décoloration de la liqueur.

Calcul. — 1 cc. de solution de bromate N/10 bromurée correspond à 0,3035 mgr. de magnésium.

En déduisant après correction la quantité de solution N/10 d'hypo-sulfite de soude utilisée pour la titration, de la quantité de solution de bromate N/10 bro-

murée introduite, on détermine la quantité de cette dernière solution entrée en réaction.

Cette quantité multipliée par 0,3035 donne en milligrammes la quantité de magnésium contenue dans la prise d'essai d'eau.

Rapporter les résultats à un litre.

ION Ba^{++} . ION Sr^{++}

Principe. — Le dosage de ces éléments est long et délicat : on utilise en effet une méthode pondérale basée sur l'insolubilité dans l'eau des sulfates de baryum et de strontium. Comme ces éléments n'existent dans l'eau qu'à une teneur très faible (0,5 à 5 milligrammes par litre pour le strontium et 0,02 à 0,06 mgr. pour le baryum), l'évaporation d'une grande quantité d'eau est nécessaire (60 à 100 litres) et de nombreuses opérations préalables sont destinées à isoler ces éléments.

On utilise, pour isoler les sulfates de Ba, Sr, Ca, les données suivantes :

1° Le sulfate de baryum est insoluble dans les acides étendus, alors que les sulfates de strontium et de calcium sont assez solubles ;

2° Le carbonate d'ammonium, sans action sur le sulfate de baryum, transforme les sulfates de strontium et de calcium en carbonates ;

3° Le nitrate de calcium se différencie du nitrate de strontium par sa solubilité dans le mélange alcool-éther.

Réactifs. — 1° Acide chlorhydrique concentré.

2° Acide chlorhydrique dilué au quart.

3° Acide sulfurique étendu : mélanger une partie d'acide concentré et cinq parties d'eau.

4° Acide nitrique étendu.

5° Acide acétique dilué.

6° Acide sulfhydrique.

7° Carbonate de sodium cristallisé.

8° Solution de carbonate de sodium : dissoudre 1 partie de sel anhydre ou 2,7 parties de sel cristallisé dans 5 parties d'eau.

9° Solution de carbonate d'ammonium : dissoudre 1 partie de sel dans 4 parties d'eau et ajouter 1 partie d'ammoniaque.

10° Ammoniaque.

11° Sulfure d'ammonium.

12° Solution de sulfate d'ammonium au quart.

13° Solution d'oxalate d'ammonium : dissoudre 1 partie de sel dans 24 parties d'eau.

14° Alcool à 90-91°.

15° Mélange alcool absolu éther à parties égales.

Matériel. — Appareil producteur d'hydrogène sulfuré.

MODE OPÉRATOIRE.

A. — Réduire à 4 ou 5 litres par évaporation, dans une bassine de cuivre, une quantité d'eau variant de 60 à 100 litres. Filtrer le liquide alcalin et laver le résidu à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il n'ait plus de réaction alcaline.

B. — Ce résidu va être utilisé pour le dosage du baryum et du strontium. Le faire passer, avec de l'eau, de la bassine dans une grande capsule de porcelaine, ajouter de l'acide chlorhydrique en notable excès, puis 5 gouttes d'acide sulfurique étendu.

S'il y avait quelques parcelles du résidu adhérentes à la bassine, les détacher avec un peu d'acide acétique étendu, et les ajouter au reste.

Evaporer à sec, puis reprendre par l'acide chlorhydrique étendu.

Filtrer. On obtient une solution qui sera utilisée pour doser le strontium et un résidu dans lequel on va déterminer le baryum.

I. — *Dosage du baryum.*

1° Faire bouillir le résidu avec une solution de carbonate de soude, jusqu'à dissolution complète de la silice. Filtrer dans un entonnoir à filtration chaude et laver le résidu à l'eau distillée.

2° Séparer le filtre du résidu et l'incinérer. Pratiquer ensuite sur le résidu une fusion alcaline avec du carbonate de sodium. Faire bouillir la masse fondue avec de l'eau, puis séparer par filtration le résidu insoluble constitué par des carbonates. Le laver.

3° Dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu. Traiter par l'acide sulfhydrique pour éliminer le plomb, au cas où il y en aurait dans la solution, filtrer s'il se produit un précipité de sulfure et évaporer le liquide à siccité au bain-marie. Reprendre le résidu par de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique étendu.

On obtient :

a) une liqueur : lui ajouter 3 fois son volume d'alcool. S'il forme un précipité, il est formé de sulfate de strontium ou de sulfate de calcium : on le conserve ; désignons-le par X ;

b) un résidu formé en majeure partie de sulfate de baryum.

4° Laver le résidu, puis, après avoir fermé l'entonnoir, ajouter une dissolution concentrée de carbonate d'ammonium. Couvrir l'entonnoir et laisser en contact 12 heures.

Au bout de ce temps, ouvrir l'entonnoir, laisser le liquide s'écouler, laver le précipité avec de l'eau puis avec de l'acide nitrique très étendu, pour enlever le peu de strontium ou de calcium qui pourrait y être mêlé à l'état de carbonate. Laver à nouveau avec de l'eau. Mettre de côté les liqueurs de lavage qui contiennent du strontium en solution nitrique : désignons-les par Y.

5° Porter au rouge le résidu constitué par des sulfates de baryum. Peser.

Calcul. — Poids de $\text{SO}^4\text{Ba} \times 0,5884 =$ poids de Ba de la prise d'essai.

Rapporter les résultats à 1 litre d'eau.

II. — *Dosage du strontium.*

1° Etendre fortement d'eau la liqueur obtenue en B, la traiter à chaud par l'hydrogène sulfuré pour précipiter les métaux des 5^e et 6^e groupes s'il y en avait, et filtrer s'il y a lieu.

2° Faire bouillir le liquide avec de l'acide nitrique et séparer le peroxyde de fer en le précipitant à l'état de sel basique. Filtrer.

3° Sursaturer le filtrat avec de l'ammoniaque. S'il se forme un précipité, le débarrasser du manganèse en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en le reprécipitant par l'ammoniaque et cela à plusieurs reprises.

Séparer le manganèse par traitement des filtrats précédents au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque et filtration.

4° Traiter la liqueur filtrée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. Isoler le précipité et le redissoudre dans l'acide nitrique. Ajouter à la solution obtenue la solution Y (voir dosage du Baryum), et évaporer à siccité.

5° Reprendre le résidu avec un mélange d'alcool-éther pour dissoudre le nitrate de calcium.

Dissoudre dans l'eau le résidu insoluble dans l'alcool-éthéré et concentrer cette solution par évaporation.

Traiter alors par une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque (1/4). Laisser reposer 12 heures.

6° Filtrer à travers un petit filtre le précipité formé en X (voir dosage du Baryum) puis le précipité formé par le sulfate d'ammoniaque dans le temps précédent. Fermer l'entonnoir afin que la solution de sulfate d'ammonium puisse dissoudre le peu de sulfate de

calcium qui pourrait se trouver dans le précipité formé par l'alcool en X.

Laver jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par l'oxalate d'ammonium.

Après dessiccation et calcination au rouge, peser.

Calcul. — Poids de $\text{SO}^4 \text{Sr} \times 0,4771 =$ poids de Sr de la prise d'essai. Rapporter les résultats à un litre d'eau.

ION Br^-

Le brome existe dans les eaux minérales à des teneurs variant de 0,0001 gr. à 0,010 gr. par litre. Nous utilisons pour déterminer cet élément la méthode colorimétrique de Denigès et Chelle.

Principe. — Le brome, libéré par action de l'acide chromique sur les bromures, réagit sur la fuchsine en donnant un dérivé bromé soluble dans le chloroforme qu'il colore en rose. L'intensité de cette coloration proportionnelle à la teneur en brome, permet un dosage colorimétrique.

Denigès et Chelle conseillent d'éviter, au cours de la réaction, toute élévation de température et préconisent dans ce but le mode opératoire que nous allons décrire.

Ils évitent ainsi :

1° L'action perturbatrice de l'acide nitreux qui pourrait exister dans l'eau.

2° La production de chlore libre qui donne avec la fuchsine sulfurique, un dérivé chloré soluble en jaune dans le chloroforme et qui pourrait, de plus, oxyder

ultérieurement le brome à l'état d'acide bromique indécélable par le réactif fuchsine.

Réactifs. — 1° Solution de chromate de potassium à 10 %.

2° Acide sulfurique concentré.

3° Réactif fuchsine : verser 10 cc. d'une solution récente de fuchsine à 1 pour 1.000 dans 100 cc. d'acide sulfurique au 1/20, préparé en mélangeant 5 cc. de SO_4H_2 concentré avec de l'eau en quantité suffisante pour obtenir 100 cc. et en laissant refroidir. Le mélange se décolore peu à peu.

En une heure environ il est prêt pour l'emploi.

4° Chloroforme purifié de l'alcool par trois lavages à l'eau distillée. On évite ainsi la réduction par l'alcool du mélange sulfochromique, dont l'action serait dans ce cas atténuée.

5° Solution titrée de bromure de potassium : dissoudre 0,149 gr. de bromure de potassium recristallisé dans un peu d'eau distillée puis compléter à 1 litre : 1 cc. de cette solution contient 0,1 mgr. de brome.

Matériel. — Tubes pour détermination colorimétrique.

Colorimètre.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Concentrer à 5 cc. un volume d'eau déterminé de façon que cette prise d'essai ait une teneur en brome d'environ 0,1 mgr. Placer la prise d'essai dans un tube à essai, ajouter 4 gouttes d'acide chlorhydrique et 1 cc. d'acide sulfurique : l'addition d'acide sulfurique chauffant la liqueur, refroidir sous un courant d'eau de façon à avoir une température de 15° environ.

Ajouter 1 cc. de chloroforme, puis 8 gouttes de la solution de chromate de potassium et agiter énergiquement ; le brome, déplacé des bromures par l'acide

chromique, se rassemble dans le chloroforme. Ajouter alors 2 cc. de la solution de fuchsine décolorée et agiter de nouveau: s'il y a du brome, le chloroforme se colore en rose-rouge.

2° Comparer la teinte rose ou rouge produite avec celle obtenue avec des solutions titrées de bromure de potassium, traitées de la même façon.

Cas des eaux sulfureuses: évaporer à sec, en présence de magnésie, le volume d'eau choisi pour la détermination, calciner légèrement le résidu et reprendre par l'eau.

ION I⁻

Généralités. — Les deux méthodes de dosage de cet élément, que nous allons exposer, sont basées sur la mise en liberté de l'iode des iodures, forme sous laquelle il existe dans les eaux minérales.

La détermination de l'iode libéré se fait soit par volumétrie (Frésenius), soit par colorimétrie (A. Gautier). L'emploi de l'une ou de l'autre de ces méthodes se justifie par la teneur en iode de l'eau à essayer : la méthode colorimétrique de A. Gautier sera utilisée pour des teneurs de 1/100 à 1/1000 de mgr. par litre, celle de Frésenius pour des teneurs de 1/10 de mgr. environ.

Ces deux procédés devront être précédés d'une concentration et d'une purification des iodures.

I. — *Concentration. Purification.*

Elle repose sur la solubilité des bromures et des iodures, grande relativement à celle des autres sels, dans l'alcool à 96°.

Réactifs. — 1° Carbonate de sodium cristallisé, lavé au préalable avec de l'alcool à 96° et séché.

2° Alcool à 96°.

3° Solution concentrée de potasse.

4° Nitrate de potassium cristallisé.

Matériel. — Ballon avec réfrigérant ascendant.

MODE OPÉRATOIRE.

Opérer sur une quantité d'eau variable suivant la méthode qui doit être employée par la suite.

1° Additionner l'eau d'une quantité de carbonate de sodium telle que sa réaction soit franchement alcaline au tournesol. Réduire alors l'eau à analyser par évaporation jusqu'à $\frac{1}{30}$ de son volume environ.

Filtrer en entraînant sur le filtre tout le dépôt formé pendant l'évaporation. Laver ce résidu à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus alcaline.

2° Placer le filtrat dans une grande capsule de porcelaine et évaporer jusqu'à dépôt cristallin humide.

Délayer ce dépôt dans de l'alcool à 96° au moyen d'un petit pilon, malaxer, puis faire passer dans un ballon avec une quantité d'alcool variant de 100 à 200 cc. suivant l'importance du précipité.

Laisser en contact une nuit, filtrer l'alcool et traiter le résidu qui se trouve dans le ballon 3 fois par 100 à 150 cc. d'alcool. Maintenir chaque fois l'alcool à l'ébullition (au moyen d'un réfrigérant ascendant) pendant 10 à 15 minutes. Filtrer les alcools successifs sur le filtre qui a servi à la première filtration du magma alcoolique et les réunir au premier filtrat.

3° Ajouter alors 2 ou 3 gouttes de solution concentrée de potasse et évaporer complètement l'alcool.

Le résidu de la distillation qui contient surtout des bromures, des iodures et un peu de chlorures est repris par l'eau, puis évaporé dans une petite capsule de porcelaine jusqu'à résidu cristallin.

4° Délayer à nouveau dans l'alcool et recommencer deux fois encore toute la série des opérations précédentes.

5° Evaporer à siccité après addition de 2 gouttes de potasse concentrée, la liqueur alcoolique obtenue pendant le troisième épuisement. Porter ensuite la capsule au rouge sombre de façon à brûler les matières organiques, en évitant toutefois une température excessive.

6° Reprendre par l'eau (voir remarque). La solution doit être incolore; sinon l'évaporer à sec en présence de nitrate de potassium, calciner légèrement et reprendre le résidu par l'eau chaude de façon à le dissoudre complètement. Filtrer pour enlever les petites particules de charbon.

Remarque. — A. Gautier ajoute un temps : la distillation de l'iode après oxydation par le bichromate de potassium. Procéder ainsi : verser la solution après la filtration précédente dans un ballon avec une solution de bichromate de potassium. Distiller et condenser l'iode mis en liberté dans un peu de potasse pure qui est ensuite neutralisée avec SO^4H^2 .

II. — *Méthode à l'hyposulfite de soude (Frésenius).*

Réactifs. — 1° Acide sulfurique au 1/4 : verser une partie d'acide sulfurique dans trois parties d'eau distillée.

2° Sulfate acide de nitrosyle : chauffer de l'acide nitrique avec de l'anhydride arsénieux, et faire passer le mélange gazeux ($\text{NO}^2 + \text{NO}$) dans l'acide sulfurique : on obtient une solution de sulfate acide de nitrosyle SO^4HNO dans l'acide sulfurique. Cette solution s'appelle la nitrose. Elle se conserve longtemps mais, par action de l'eau, elle se décompose en acide nitreux et acide sulfurique.

3° Sulfure de carbone.

4° Solution de bicarbonate de sodium : dissoudre 0,5 gr. de bicarbonate dans un litre d'eau.

5° Solution d'iodure de potassium à 0,5 gr. %.

6° Solution d'hyposulfite de sodium : dissoudre 1,3 gr. d'hyposulfite dans un litre d'eau.

MODE OPÉRATOIRE.

On pratique cette méthode sur un volume d'eau variant de 30 à 50 litres.

1° Concentrer les iodures de cette prise d'essai en suivant la marche indiquée précédemment.

2° Ajouter à la solution obtenue 20 cc. de sulfure de carbone, 1 cc. d'acide sulfurique au 1/4, puis deux gouttes de la solution de nitrose : agiter énergiquement et longtemps pour dissoudre tout l'iode libéré dans le sulfure de carbone, puis laisser reposer. Le sulfure de carbone se sépare coloré en rouge violet.

S'assurer que tout l'iode a été mis en liberté en ajoutant 2 gouttes de nitrose.

3° Décanter dans un flacon le liquide qui surnage le sulfure de carbone et, pour laver ce dernier, l'agiter plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus acide.

4° Traiter les eaux décantées et les eaux de lavages par 10 cc. de sulfure de carbone, qu'on lave comme précédemment. Traiter à nouveau les eaux décantées et les eaux de lavage par 10 cc. de sulfure de carbone, qu'on sépare et lave. Réunir les 40 cc. de sulfure de carbone.

5° Ajouter à la solution sulfocarbonique d'iode 30 cc. de solution de bicarbonate de soude à 0,5 gr. °/°.

6° Titrer alors l'iode au moyen de la solution d'hyposulfite de soude : soit n le nombre de centimètres cubes de cette solution employés pour décolorer le sulfure de carbone.

7° On ne peut pas déterminer la quantité d'iode contenue dans la prise d'essai d'eau, d'après la quantité d'hyposulfite de soude employée pour décolorer le sulfure de carbone, car, en vertu de la loi de répartition, la majeure partie seulement de l'iode passe dans le sulfure de carbone.

Il faut donc opérer par comparaison avec une solution titrée d'iodure de potassium :

Traiter 50 cc. de solution d'iodure de potassium à 0,5 gr. pour mille par le sulfate acide de nitrosyle comme il a été indiqué plus haut.

Titrer l'iode libéré par l'hyposulfite de soude: soit N la quantité d'hyposulfite utilisée.

L'analyse et le titrage ayant lieu dans les mêmes conditions, l'erreur est compensée.

$$\text{Calcul : } \frac{n}{N} \times 19,125 = \text{Iode en milligrammes de la}$$

prise d'essai. Rapporter les résultats à 1 litre d'eau.

III. — *Méthode colorimétrique de A. Gautier.*

Réactifs. — 1° Acide sulfurique étendu.

2° Solution de nitrite de sodium à 1/20.

3° Sulfure de carbone.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Réduire un volume d'eau de 5 à 6 litres au 1/4, puis par la méthode exposée précédemment, concentrer les iodures (en utilisant la distillation après action du bichromate).

2° Aciduler par l'acide sulfurique étendu la solution d'iodure de potassium obtenue, ajouter 1 cc. de sulfure de carbone, puis 1/3 de cc. de nitrite de sodium à 1/20. Agiter. Le sulfure de carbone se colore en violet plus ou moins intense suivant la proportion d'iode.

3° Comparer la teinte obtenue avec celle que donnent dans les mêmes conditions, des solutions titrées d'iode.

ION F^-

Généralités. — Le fluor existe dans les eaux minérales à des concentrations qui varient généralement de 0,0001 à 0,002 gr. $^{\circ}/_{\circ\circ}$. La méthode de détermination du fluor la plus couramment utilisée jusqu'à maintenant était la méthode de S. Penfield, modifiée par Treadwell et Kock.

Elle consiste à déplacer les fluorures de la prise d'essai d'eau à l'état de fluorure de silicium volatil F^4Si , puis à faire réagir celui-ci sur du chlorure de potassium en milieu alcoolique. Il se réalise ainsi la formation de fluosilicate de potassium et une libération d'acide chlorhydrique qu'on titre par acidimétrie.

De la quantité d'acide chlorhydrique libéré, on déduit la teneur en fluor de la prise d'essai.

A cette méthode longue et de réalisation délicate, nous préférons la méthode de Willard et Winter, adoptée en 1935 par Urbain et ses collaborateurs pour déterminer le fluor dans les eaux de Vittel et de Contrexéville.

Principe. — Le fluor est isolé par distillation à l'état de fluorure de silicium. L'acide fluorhydrique

obtenu est titré par une solution étalonnée de nitrate de thorium, en présence de rouze d'alizarine.

Réactifs. — 1° *Réactif indicateur :*

a) Solution de nitrate de zirconium, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, 5 H_2O . Dissoudre 1 gr. de nitrate dans 250 cc. d'eau.

b) Rouge d'alizarine. 1 gr. d'alizarine sulfonate de sodium est dissous dans 100 cc. d'alcool éthylique. On filtre et on rejette le résidu. Dans l'alcool éthylique filtré, on ajoute 150 cc. d'alcool éthylique.

— Pour l'usage mélanger 3 parties de solution a et 2 parties de solution b.

La coloration du réactif obtenu par ce mélange est violet-rouge.

2° Solution de nitrate de thorium N/100 à N/50 étalonnée au moyen d'une solution titrée de fluorure.

Étalonnage de la solution de nitrate de thorium. — Placer dans un vase d'Erlenmeyer une quantité connue de solution titrée de fluorure (N/50) et ajouter de l'eau distillée en quantité suffisante pour avoir un volume de 20 cc. Ajouter une égale quantité d'alcool éthylique.

Additionner ensuite de 6 gouttes du réactif indicateur au rouge d'alizarine. Ajouter alors de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à décoloration. Il faut éviter l'addition d'un excès d'acide.

Titrer au moyen de la solution de nitrate de thorium jusqu'à réapparition de la coloration

$$1 \text{ cc. de sol. de thorium} = \frac{n \text{ cc. sol. N/50 F Na} \times 0,38}{n \text{ cc. sol. Th. } (\text{NO}_3)_4} = x \text{ mgr.}$$

de Fluor.

D'après Armstrong, il serait préférable de n'utiliser comme indicateur que le rouge d'alizarine pour des solutions contenant moins de 0,5 mgr. de fluorure.

Les changements de coloration sont difficiles à saisir et doivent s'observer à une bonne lumière et sur un fond blanc.

3° Solution titrée de fluorure N/50 préparée avec :

— Fluorure de lithium (0,5188 gr. par litre).

— Fluorure de sodium (0,84 gr. par litre).

4° HCl à peu près N/5.

5° NaOH à peu près N/5.

Matériel. — Appareil à distiller. Cet appareil est constitué par un ballon de 250 à 500 cc., placé sur un plateau d'amiante de façon que le tiers de sa surface soit exposé à la flamme d'un bec Bunsen. Ce ballon est fermé par un bouchon comportant trois ouvertures : celles-ci permettent le passage d'un thermomètre (150°), d'un tube capillaire connecté à un entonnoir et enfin d'un tube de départ des gaz connecté à un réfrigérant descendant.

Technique. — *Titrage du fluor dans l'eau à analyser.* — Alcaliniser légèrement l'eau en présence de tournesol ou de phénolphthaléine, puis concentrer à un volume tel que la prise d'essai contiennent au moins 0,2 mgr. de fluor. Etendre alors approximativement à 50 cc.

1° *Distillation du fluor à l'état de F⁺Si.* — Placer la prise d'essai dans le ballon à distiller, ajouter un peu de silice ou de verre pulvérisé, puis 20 cc. de SO⁺H⁺ concentré (on peut encore employer l'acide perchlorique à 60 %). Ajouter de l'eau en quantité suffisante pour obtenir une solution dont le point d'ébullition soit d'environ 110°.

Boucher le ballon et faire plonger dans le liquide le thermomètre et le tube capillaire destiné à l'introduction d'eau au cours de la distillation.

Relier le ballon avec le réfrigérant. Commencer alors le chauffage. Pousser la distillation jusque vers 130-140° et maintenir ce point d'ébullition par addition de petites quantités d'eau. Le distillat est recueilli dans un flacon ouvert.

La distillation doit être poursuivie jusqu'à volatilisation de tout le fluorure de la prise d'essai. Pratiquement elle est complète quand le volume du distillat recueilli est de 50 à 75 cc. Il est pourtant préférable de recueillir 100 à 150 cc., puis de concentrer jusqu'à 20 cc. environ, après alcalinisation.

2° *Titrage*. — Neutraliser la plus grande partie de l'alcalinité, ajouter 6 gouttes de réactif indicateur, puis de l'acide dilué, exactement et sans excès, jusqu'à décoloration.

Additionner alors d'un volume égal d'alcool éthylique neutre (si la coloration ne disparaissait pas, c'est qu'il n'y aurait pas de fluorures dans la prise d'essai).

Titrer dans un Erlenmeyer avec la solution étalonnée de nitrate de thorium, jusqu'à réapparition de la coloration rose.

Soit n le nombre de centimètres cubes de solution de nitrate de thorium utilisés.

Calcul : $n \times x =$ fluor en milligrammes dans la prise d'essai.

Rapporter les résultats au litre.

ION AsO_4H^-

Les eaux minérales arsénicales ont des teneurs très diverses qui s'échelonnent de 0,0002 mgr. (Eau d'Alet) à 6 mgr. d'As total par litre d'eau (source Croizat à la Bourboule).

Pour une même eau, la teneur est plus importante à la source que dans les bouteilles expédiées. Cela tiendrait, d'après certains auteurs, à la précipitation des sels de fer sous l'action oxydante de l'air et à la perte en gaz carbonique (Tripier, 1862). L'arsenic est sans doute adsorbé par le précipité.

Nous utilisons, pour déterminer l'arsenic, la technique de Sanger modifiée par Cribier et adaptée à l'hydrologie par Délépine et Léonardon.

Principe. — 1° Réduction des composés oxygénés de l'arsenic en hydrure gazeux volatil As H^3 , par action de l'hydrogène naissant, en milieu acide.

2° Réaction colorée de As H^3 sur un papier imprégné de Hg Cl^2 .

3° Virage et fixation de cette réaction, par immersion dans une solution de iodure de potassium.

4° Evaluation de l'arsenic par comparaison avec des bandes étalons.

Remarques. — Les arsenites étant réduits plus rapidement en As H^3 que les arséniates, et les deux taches produites successivement au cours de la réduction n'étant ni de même intensité, ni de même longueur, il en résulte que le titrage par comparaison avec des bandes étalons est impossible.

Il est donc indispensable de transformer les arsénites en arséniates par action du permanganate de potassium, en milieu acide. Cette oxydation possède, de plus, l'avantage de transformer certains composés d'oxydation inférieure du phosphore et du soufre en phosphates et sulfates, non réductibles par H naissant à froid. Ces composés pourraient, en effet, être réduits en PH^3 , qui donne avec le papier au chlorure mercurique une coloration orangée, et en hydrogène sulfuré, qui, en plus de sa réaction vis-à-vis du chlorure mercurique, peut dans la liqueur précipiter l'arsenic soluble à l'état de sulfure. C'est aussi pour éviter la formation d'hydrogène sulfuré qu'on doit empêcher l'élévation de la température pendant la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc.

L'humidité du papier au chlorure mercurique ayant pour conséquence de diminuer la longueur de la tache, on desséchera, en majeure partie, le courant d'hydrogène arsenié par passage sur un tampon de papier-filtre.

De plus, comme il s'agit d'un dosage par comparaison avec des étalons, il conviendra d'opérer dans les mêmes conditions que pour l'établissement des bandes étalons.

Réactifs. — 1° Acide sulfurique.

2° Permanganate de potassium à 1/1000.

3° Eau oxygénée : 1 cc. d'eau oxygénée à 100 vol. pour 100 cc. d'eau distillée.

4° Zinc pur activé.

5° Solution d'iodure de potassium à 10 %.

6° Papier réactif au chlorure mercurique : immerger pendant 20 minutes, dans une solution aqueuse à 5 % de chlorure mercurique, une bande de papier Whatman Impérial (grain fin, 90 livres, 1^{er} choix). Faire sécher à la température ordinaire et conserver au sec, à l'abri de la lumière. Pour l'emploi, découper des bandes-lettres de 5 mm. de large et de 15 cm. de long.

7° Echelle étalon : préparer une solution étalon d'anhydride arsénieux. Faire réagir alors, sur 18 bandes de papier réactif, des quantités de solution étalon d'anhydride arsénieux correspondant à des valeurs en As allant de 0,0001 à 0,1 mgr., en suivant la technique décrite plus loin.

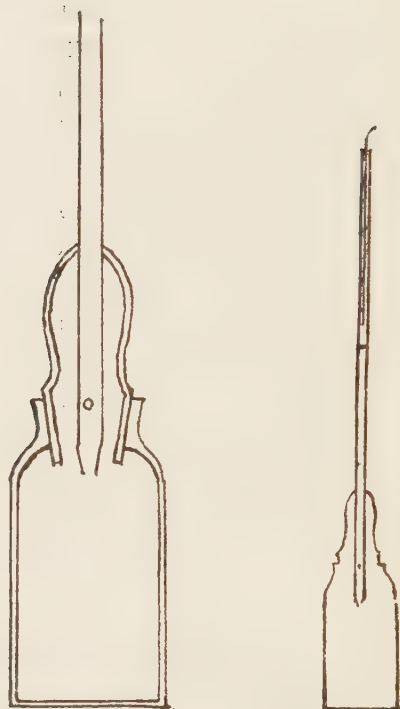
A titre d'exemple, nous signalons les résultats obtenus par Délépine et Léonardon. Les valeurs des bandes sont les suivantes :

As en milligrammes	Longueur des bandes en millimètres
—	—
0,1	55
0,05	38
0,04	34
0,03	30
0,02	20
0,01	12
0,009	10
0,008	9,5
0,007	8
0,006	7
0,005	6,5
0,004	5
0,003	4
0,002	3
0,001	2
0,0005	1,5
0,0002	1
0,0001	0,5

En fait, chaque chimiste doit réaliser, avec son propre appareil, l'échelle étalon dont il se servira.

Matériel. — Appareil de Cribier modifié par Delépine et Léonardon. Il est constitué par un flacon à large ouverture de 120 à 125 cc. Sur ce flacon est adapté par un rodage un bouchon de verre creux et prolongé par une partie renflée et close destinée à la condensation des vapeurs acides.

Ce bouchon est traversé par un tube de verre de 30 cm. de long et de 5 à 5,5 mm. de diamètre intérieur. Ce tube est effilé en compte-goutte à son extrémité inférieure (1 mm. de diamètre). A 25 mm. de cette extrémité inférieure, le tube est percé d'une



Appareil de Cribier modifié par Delépine et Léonardon.

ouverture latérale de 3 mm. de diamètre. Ce dispositif est destiné à permettre le retour dans le flacon de l'eau de condensation.

Dans le tube on place un rouleau de papier filtre (40×100 mm.) de façon que sa partie inférieure se trouve à environ 6 cm. au-dessus de l'ouverture latérale.

Dans la partie supérieure du tube on place le papier réactif. Sa partie inférieure doit être séparée de la partie supérieure du rouleau de papier filtre par un intervalle d'environ 20 mm. Pour le maintenir en place il suffit de replier la partie qui est à l'extérieur du tube.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Placer dans le flacon un volume d'eau variant de 50 cc. à 5 cc. suivant la richesse en arsenic de la source à analyser (limites du dosage : 0,0001 à 0,1 mgr). Si la concentration en arsenic est trop faible, on peut être amené à enrichir par concentration au bain-marie.

Ajouter 12 gr. d'acide sulfurique au moyen d'une pipette jaugée spécialement. Compléter le volume à 75 cc. avec de l'eau distillée pure.

2° Immerger le flacon dans un cristalliseur rempli d'eau et laisser refroidir jusqu'à une température de 15° environ.

Oxyder alors en ajoutant quelques gouttes de la solution de permanganate de potassium à 1/1000, jusqu'à légère coloration rose.

Détruire l'excès de permanganate par addition d'une ou deux gouttes d'eau oxygénée.

Introduire alors 8 gr. de zinc pur en lames. Boucher rapidement. Laisser le dégagement d'hydrogène arsénisé s'effectuer pendant 6 heures, en ayant soin d'immerger le flacon dans un cristalliseur rempli

d'eau. Changer l'eau de temps en temps, de façon à maintenir une température d'environ 15°.

3° Virage. — Fixation. — Au bout de 6 heures, extraire le papier réactif et l'immerger dans un tube à essai contenant la solution de iodure de potassium à 10 %. Il se produit une coloration rouge vermillon, par formation d'iodure mercurique sur la surface du papier où subsiste du chlorure mercurique non décomposé. Cette teinte rouge disparaît peu à peu par formation d'iodo-mercureate incolore et soluble.

D'autre part, la teinte jaune de la tache produite par l'arsenic devient rapidement d'un brun foncé plus ou moins orangé.

Le papier réactif peut être laissé pendant plusieurs heures dans la solution, mais dès que la partie non impressionnée est devenue blanche (un quart d'heure environ), il peut être lavé.

Le lavage doit être fait à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Après lavage, on fait sécher la bande à la température ordinaire, en la serrant par son extrémité supérieure entre les deux moitiés d'un bouchon de liège, maintenues appliquées l'une contre l'autre par un petit bracelet de caoutchouc. On accroche le bouchon à un fil, en évitant ainsi tout contact étranger à la bande.

Quand le papier est complètement sec, on compare la longueur de la tache produite avec l'échelle étalon. On estime ainsi la quantité d'arsenic contenue dans le volume d'eau minérale employé. On en déduit la teneur en As par litre.

ANHYDRIDE BORIQUE

Pour doser l'ion BO^2 , on utilise généralement une méthode volumétrique résultant de la modification que Schulek et Vastag ont apporté à la méthode de Gooch.

Principe. — 1° Séparation du bore par distillation à l'état d'éther méthylborique.

2° Décomposition de cet éther et titration acidimétrique de l'anhydride borique libéré au moyen d'une solution étalonnée d'eau de baryte, en présence de mannite.

L'acide borique B(OH)^3 se comporte, en effet, comme mono-acide et a pour équivalent 62, en présence soit de glycérine, soit de mannite.

Remarques. — 1° D'après Khlopine, seule la présence d'acides volatils et de quantités un peu grandes de fer et de phosphates empêcherait la détermination acidimétrique de l'acide borique directement sur l'eau. Celle-ci serait donc réalisable, d'après cet auteur, après élimination de Fe et de PO^4 par les méthodes habituelles, et éloignement des acides volatils par ébullition à reflux de la liqueur pendant 30 minu-

tes. Il conseille, dans ce cas, d'employer une assez grande quantité de mannite, soit 2 à 3 gr. pour un volume de liquide ne dépassant pas 150 cc.

Malgré cela, il nous a semblé que la séparation préalable du bore, en permettant de réaliser le dosage acidimétrique de l'anhydride borique dans des conditions toujours identiques, apportait aux résultats plus de rigueur et plus de constance.

2° La transformation du bore en éther méthylorique s'opère par chauffage des borates en présence d'alcool méthylique, en milieu acide. La présence de fluor dans les eaux minérales a rendu nécessaire le choix d'un acide autre que l'acide sulfurique, qu'on emploie ordinairement dans le dosage d'une solution de borate.

Si on traite, en effet, un mélange de borates et de fluorures par l'acide sulfurique, en présence d'alcool méthylique, il se forme principalement du fluorure de bore, qui amène la perte de la presque totalité du bore. Il est, de plus, difficile d'opérer une séparation préalable du fluor sans provoquer de pertes en bore. On a donc été amené à produire l'éther méthylborique sans décomposer les fluorures. C'est l'acide acétique qui a donné les meilleurs résultats.

Technique de Schuleck et Vastag.

Réactifs. — 1° Acide acétique.

2° Alcool méthylique.

3° Soude normale.

4° Acide chlorhydrique à 1/10.

5° Solution d'iode et d'iodate de potassium : dissoudre 10 gr. de IK et 3 gr. de IO^3K dans 100 gr. d'eau distillée.

6° Solution d'hyposulfite de soude.

7° Eau de baryte étalonnée :

a) Préparation de l'eau de baryte : Porter à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, 2 litres d'eau distillée, puis y faire dissoudre 200 gr. d'hydrate de baryum cristallisé, $\text{Ba}(\text{OH})^2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, ou bien y ajouter, par petites portions, 100 gr. de baryte caustique BaO .

Filtrer la liqueur bouillante dans un flacon de 2 à 3 litres.

Le liquide est abandonné au refroidissement, et l'excès de baryte cristallise. Après un repos de 1 jour, mettre dans un flacon de 1 litre, une quantité d'eau bouillie d'environ 300 cc. et achever de remplir avec la solution filtrée ou décantée de baryte saturée. Agiter.

b) Titration : On étalonnera cette solution de baryte par rapport à une solution titrée d'acide borique en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur, et en opérant en présence de mannite.

8° Mannite.

Matériel. — Ballon à distiller de 200 cc. en verre Pyrex muni d'un réfrigérant descendant.

Flacon d'Erlenmeyer fermé par un bouchon de caoutchouc à deux tubulures.

L'un de ces tubes est relié au réfrigérant, l'autre à un tube de Péligré.

Capsule de platine.

MODE OPÉRATOIRE.

Opérer sur un nombre de litres d'eau variable suivant la teneur en B^2O^3 par litre : 0,008 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 1 litre; 0,0002 gr. $^{\circ}/^{\circ}$, 5 litres environ.

1° Traiter par le carbonate de potassium, séparer le précipité et concentrer jusqu'à faible volume. Dans le cas des eaux riches en calcium, traiter le précipité par le mélange carbonate de sodium - carbonate de

potassium à température de fusion, lessiver la masse et ajouter la liqueur de lavage à la solution concentrée.

On peut aussi ajouter le carbonate à l'eau préalablement concentrée et filtrer (Urbain).

Poursuivre la concentration dans le ballon destiné à la distillation (employer de préférence un ballon en verre de Bohême, qui est moins riche en bore que le verre Pyrex ou le verre d'Iéna) jusqu'à obtention d'une *masse saline humide*.

2° Introduire alors dans le ballon 15 cc. d'acide acétique et 10 cc. d'alcool méthylique.

Distiller au bain de sable jusqu'à siccité. Ajouter alors une nouvelle quantité d'alcool et distiller à nouveau.

Faire au moins 3 distillations. (La petite quantité d'eau qui avait été laissée en fin de concentration et qui était indispensable pour assurer l'attaque des carbonates par l'acide acétique passe dans les deux premières distillations.)

3° Neutraliser les produits de condensation qui renferment une forte proportion d'acide acétique, par NaOH N/10, en présence de phénolphtaléine. Evaporer à sec dans une caspule de platine ou de nickel, car une caspule de porcelaine, de verre ou de quartz serait attaquée et donnerait de l'acide silicique qui fausserait le titrage final. Calciner ensuite le résidu au rouge sombre et, après refroidissement, le redissoudre dans l'eau distillée.

4° Ajouter 1 goutte d'une solution d'hélianthine à

0,25 °/°° et verser de l'acide chlorhydrique étendu de 10 volumes d'eau jusqu'à réaction acide. Ajouter une goutte en plus d'acide chlorhydrique et chasser CO^2 par une ébullition de 15 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

5° Neutraliser l'acidité chlorhydrique par introduction dans la liqueur de la solution d'iodure et d'iodate de potassium, jusqu'à ce que la teinte jaune de l'iode libéré n'augmente plus. Détruire l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude.

6° Ajouter dans la liqueur une petite quantité de mannite et, lorsqu'elle est dissoute, titrer l'acide borique par addition de la solution de baryte étalonnée, en présence de phénolphtaléine jusqu'à coloration persistante.

De la quantité de solution de baryte étalonnée employée, déduire la teneur en B^2O^3 de la prise d'essai.

Des essais réalisés sur des quantités connues d'acide borique de l'ordre de 20 mgr. ont donné des erreurs allant de 5 à 15 %. La concentration en B^2O^3 dans les eaux minérales étant souvent très faible, les résultats ne doivent donc être considérés que comme exprimant un ordre de grandeur.

ION PO_4H^-

Nous décrirons deux méthodes : l'une pondérale, l'autre colorimétrique.

I. — *Méthode pondérale.*

Principe. — Si on traite une solution de phosphate par du nitrate d'ammonium, de l'acide nitrique et un léger excès de molybdate d'ammonium, tout l'acide phosphorique précipite immédiatement à l'ébullition à l'état de phosphomolybdate d'ammonium jaune.

Le précipité a la composition suivante :



et il contient toujours, lorsqu'il y a suffisamment d'acide molybdique, pour un molécule P^2O^5 , 25 molécules MoO^3 .

Remarques. — 1° Le précipité contient toujours de petites quantités des métaux qui se trouvaient dans la solution, même si ce sont des métaux alcalins. Il est donc nécessaire de le purifier.

2° La solution ne doit contenir ni substances organiques ni silice et seulement très peu de chlorures.

3° La solution doit contenir un excès d'acide nitrique allant de 12 à 35 gr. pour la précipitation de 1 gramme d'anhydride phosphorique. Dans une quantité plus grande d'acide nitrique le précipité pourrait se dissoudre; mais, si l'on augmente la quantité de molybdate d'ammonium, l'action dissolvante de l'acide nitrique est diminuée et 1 gr. de molybdate d'ammonium annihile l'action de 55 gr. d'acide nitrique pur. L'addition de nitrate d'ammonium, non seulement favorise la formation du précipité, mais est absolument nécessaire.

Une proportion d'environ 5 % est suffisante.

Les remarques précédentes imposent la technique suivante :

*Dosage de l'ion PO_4^{3-}
à l'état de phosphomolybdate d'ammonium.*

Réactifs. — 1° Ammoniaque.

2° Solution d'azotate d'alumine.

3° Acide nitrique.

4° Solution de molybdate d'ammonium à 3 %, obtenue en dissolvant 120 gr. de molybdate d'ammonium du commerce

$Mo_7 O_{24} (NH_4)_6$, 4 H_2O dans 4 litres d'eau (1 cc. précipite 0,001 gr. d'anhydride phosphorique).

5° Eau de lavage contenant 200 gr. de nitrate d'ammonium et 160 cc. d'acide nitrique dissous dans 4 litres d'eau.

6° Solution de nitrate d'ammonium : dissoudre 340 gr. de nitrate dans 1 litre d'eau.

Matériel. — Entonnoir en verre muni d'un robinet.

MODE OPÉRATOIRE.

Opérer sur un nombre de litres d'eau variable sui-

vant la teneur en ions PO^4 (0,00003 gr. de P^2O^5 %, 10 litres d'eau par exemple).

1° Traiter alors la prise d'essai d'eau choisie par l'ammoniaque après y avoir ajouté une petite quantité de nitrate d'alumine. Il se forme un précipité de phosphate d'alumine qui, après repos, est séparé par filtration et dissous dans l'acide nitrique;

2° Eliminer la silice;

3° Les quantités des divers réactifs à utiliser pour la précipitation de certaines quantités déterminées de P^2O^5 , sont indiquées dans le tableau suivant établi par Treadwell.

P^2O^5	Molybdate d'ammon.	Nitrate d'ammon.	Acide nitr.
—	—	—	—
0,1 gr.	120 cc.	30 cc	19 cc.
0,01 »	15 cc.	20 cc.	10 cc.
0,005 »	15 cc.	20 cc.	10 cc.
0,002 »	10 cc.	15 cc.	5 cc.
0,001 »	10 cc.	15 cc.	5 cc.

4° Ajouter à la solution faiblement azotique, les quantités déterminées de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, puis chauffer à l'ébullition. En même temps porter à l'ébullition, dans un autre bécber, la quantité nécessaire de solution de molybdate d'ammonium. La placer dans un entonnoir muni d'un robinet et la faire couler en mince filet et en agitant constamment, dans la solution chaude de phosphate.

Le phosphomolybdate d'ammonium jaune précipite immédiatement et quantitativement.

Agiter le bécber pendant une minute puis l'abandonner pendant un quart d'heure. Décantcr la liqueur surnageante sur un creuset de Gooch, laver le précipité avec 50 cc. de liquide de lavage chaud et décantcr à nouveau.

5° Pour purifier le précipité, le dissoudre dans 10 cc. d'ammoniaque à 8 %, ajouter 20 cc. de nitrate d'ammonium, 30 cc. d'eau et 1 cc. de molybdate d'ammonium. Chauffer à l'ébullition et ajouter alors, goutte à goutte par l'entonnoir, 20 cc. d'acide nitrique chaud, tout en agitant. Le précipité se reforme immédiatement et il est alors pur. Filtrer sur le creuset de Gooch. Laver le précipité avec le liquide de lavage jusqu'à ce que le ferrocyanure de potassium ne donne plus de coloration brune. Sécher à l'étuve à 160° jusqu'à poids constant et peser.

6° Si le précipité est coloré en vert, ajouter un cristal de nitrate d'ammonium et un autre de carbonate d'ammonium, chauffer de nouveau, le précipité prend alors immédiatement une couleur jaune uniforme.

Calcul. — Le précipité de phosphomolybdate d'ammonium pur contient théoriquement 3,782 % d'anhydride phosphorique.

Le poids de précipité obtenu multiplié par 0,0378 donne théoriquement la quantité de P^2O^5 contenue dans la prise d'essai. Il est préférable d'employer le facteur 0,0375 (Treadwell).

Rapporter les résultats au litre d'eau.

II. — Méthode colorimétrique de Denigès.

La méthode colorimétrique de Denigès que nous allons décrire est basée sur une réaction extrêmement sensible, puisqu'elle se réalise avec une quantité de P^2O^5 de l'ordre de 1/10.000 de milligramme.

Ce procédé, outre qu'il permet de déceler des traces de phosphore qui échapperaient à la méthode par précipitation exposée précédemment, possède sur elle l'avantage de n'exiger, à teneur égale en phosphate, qu'une prise d'essai de faible volume.

Principe. — L'ion PO^4 mis en présence, dans certaines conditions, de l'acide molybdique et de son produit de réduction MoO^2 , se transforme en phospho-conjugué céruléomolybdique. Celui-ci, très soluble dans l'eau, lui communique une teinte bleue.

L'intensité de cette coloration étant proportionnelle à la teneur de l'eau en phosphate, cette réaction permet une détermination colorimétrique de l'acide phosphorique libre ou combiné.

Technique de Florentin.

Réactifs. — 1° Solution de molybdate d'ammonium à 10 % : 100 cc. Acide sulfurique à 50 % en poids : 300 cc. Mêler.

2° Solution de chlorure stanneux obtenue en dissolvant 0,1 gr. d'étain dans 2 cc. d'acide chlorhydrique, en présence d'une trace de sel de cuivre. Cette solution est étendue à 10 cc.

3° Solutions étalons de phosphate échelonnées de 0,2 mgr. à 10 mgr. de P^2O^5 par litre.

Matériel. — Tubes pour déterminations colorimétriques.

MODE OPÉRATOIRE.

Ajouter à 10 cc. d'eau (ou plus si cela est nécessaire) 3 ou 4 gouttes de réactif I, puis 1 goutte ou 2 du réactif II (3 ou 4 gouttes dans le cas où la quantité de P^2O^5 dépasse 2 mgr.).

Au bout de quelques secondes apparaît une coloration bleue qui s'intensifie peu à peu. Au bout de 10 minutes elle est invariable et l'on peut procéder à l'examen colorimétrique. La coloration bleue est déjà perceptible avec une solution de phosphate de soude à 0,05 mgr. par litre, soit 0,01 mgr. de P^2O^5 ; elle est très nette avec une solution contenant 0,02 mgr. de P^2O^5 par litre.

On évalue la teneur en phosphate de l'eau examinée en comparant le tube à une série de tubes témoins contenant des quantités connues de phosphate de soude, traitées par le mode opératoire indiqué précédemment.

Comme cette gamme de teintes n'est pas stable, il est préférable de constituer des tubes témoins auxiliaires à l'aide d'un colorant bleu organique, ayant la même nuance que le complexe phosphomolybdique. En principe, le carmin d'indigo donne d'excellents résultats.

Remarques. — 1° Cette méthode ne permet pas d'apprécier correctement des quantités de phosphate supérieures à une certaine teneur, soit 5 mgr. de P^2O^5 par litre environ; au-dessus de cette teneur, il est indispensable de diluer la solution.

En fait, la teneur des eaux naturelles en phosphate est généralement faible, car ces eaux contiennent un excès de CO^3Ca qui précipite les phosphates à l'état de phosphate de calcium.

2° Cette méthode est faussée par la présence d'acide arsénique.

3° Les silicates peuvent aussi rendre cette méthode inapplicable. Une solution de 1 gr. de silicate de soude par litre donne en effet une teinte équivalente à celle obtenue avec 0,04 mgr. de P^2O^5 par litre.

Une teneur de 0,10 gr. de silicate par litre ne donne pas de réaction. Donc, en général, les silicates qui peuvent exister dans l'eau ne sont pas susceptibles de troubler cette méthode.

ION NO_3^-

L'ion NO_3^- est dosé par une méthode colorimétrique reposant sur une réaction signalée en 1864 par Sprengel et mise au point en 1885 par Grandval et Lajoux.

Principe. — L'ion NO_3^- mis en présence, en milieu acide, de phénol, le transforme en nitrophénol dont le sel ammoniacal fortement coloré en jaune, se prête à un dosage colorimétrique.

De nombreux auteurs ont étudié le composé nitré du phénol qui prend naissance au cours de cette réaction. Pour Silber, il s'agirait de trinitrophénol ou acide picrique, alors que pour d'autres il se forme un composé trinitrophéonldisulfonique. Il semble plutôt que suivant les conditions dans lesquelles la réaction a été réalisée, il se forme différents composés. C'est ce qui expliquerait les divergences qui séparent les auteurs quant à la nuance de la coloration formée, d'autant plus que les réactifs employés sont de formules très diverses : acide disulfophénolique (Gill et Chamot); acide O. phénolsulfurique (Silber et Obermiller); acide sulfosalicylique (Kuisel).

Réactifs. — 1° Réactif sulfophénique : dissoudre 3 gr. de phénol dans 20 cc. d'acide sulfurique concentré.

2° Ammoniaque.

3° Perhydrol. Vérifier qu'il ne contient pas de nitrates.

4° Solution étalon de nitrate de potassium à 0,8015 gr. 0/00, ce qui correspond à 0,50 gr. de NO^3H par litre.

Matériel. — Tubes pour colorimétrie.

Colorimètre.

MODE OPÉRATOIRE.

1° Opérer sur une prise d'essai dont le volume varie suivant la teneur de l'eau en azote nitrique.

Pour des eaux dont la teneur est de l'ordre de 1/10 de milligramme, employer 10 cc. d'eau. Evaporer à sec au bain-marie cette prise d'eau placée dans une capsule. Traiter le résidu par quelques gouttes de perhydrol pour réoxyder les nitrites qui auraient pu se former pendant l'évaporation. Porter de nouveau à sec.

Ajouter alors au résidu refroidi 4 gouttes de réactif sulfophénique que l'on promène avec un agitateur sur toute la paroi de la capsule afin qu'aucune parcelle du produit n'échappe à l'attaque du réactif. Ajouter ensuite 2 cc. d'eau distillée, 2 cc. d'ammoniaque, placer dans un tube jaugé et compléter par addition d'eau, à un volume déterminé, 20 cc. par exemple.

2° Faire une opération identique avec un volume de solution étalon déterminé de façon que sa teneur en NO^3H soit du même ordre que celle de la prise d'essai d'eau.

Si l'eau contient des chlorures, on en mettra une égale dose dans le liquide étalon.

3° Titrer par colorimétrie et déterminer ainsi la teneur en NO^3 de la prise d'essai d'eau.

Calcul. — Rapporter les résultats au litre.

Remarques. — Plusieurs causes d'erreurs peuvent intervenir dans cette détermination. Il importe d'introduire certaines modifications.

1° Si l'eau contient des nitrites, après les avoir dosés, les transformer en nitrates par action du permanganate de potasse en milieu sulfurique. Pratiquer, ensuite, le dosage décrit plus haut et déduire du résultat obtenu les nitrites évalués en nitrates.

2° Si la teneur de l'eau en bromures, iodures, chlorures est supérieure à 30 ou 50 mgr. par litre, les éliminer par addition d'oxyde d'argent qui les transforme en halogénures insolubles.

ION NO_2^-

La recherche et le dosage des nitrites qui n'existent en général dans les eaux minérales qu'à l'état de traces, nécessitent l'emploi de procédés très sensibles. C'est ainsi que la méthode que nous allons décrire permet de détecter jusqu'à 1 millième de milligramme de nitrite par litre d'eau. Elle est basée sur la réaction suivante due à Griess.

Principe. — Des traces de nitrites, en milieu acide, mises en présence d'acide sulfanilique, donnent lieu à la formation d'un composé diazoïque qui, par copulation avec l' α naphtylamine, produit un colorant amino-azoïque rose.

L'intensité de la coloration, qui est proportionnelle à la quantité de nitrites entrés en réaction, permet un dosage colorimétrique.

Réactifs. — 1° Solution d'acide sulfanilique : dissoudre 0,5 gr. d'acide parasulfanilique dans 150 cc. d'acide acétique dilué au 1/10.

2° Faire bouillir 0,50 gr' d' α naphtylamine, dans 20 cc. d'eau, séparer la liqueur incolore du précipité bleu violet, ajouter 150 cc. d'acide acétique au 1/10 et mélanger les deux liqueurs. Cette liqueur doit être préservée du contact de l'air qui peut contenir de l'acide nitreux. Mis en présence d'acide nitreux, le réactif se colorerait en rose et deviendrait inutilisable.

3° Solution étalon de nitrite de soude. Traiter une solution concentrée de nitrite de potassium commercial par une solution de nitrate d'argent, filtrer le nitrite d'argent précipité et le laver plusieurs fois à l'eau froide. Pour purifier le nitrite d'argent, le dissoudre dans le moins possible d'eau distillée bouillante, refroidir rapidement. Il se forme une bouillie cristalline : la placer sur un entonnoir muni d'un cône de platine, essorer complètement l'eau mère et laver plusieurs fois encore avec de petites quantités d'eau distillée.

Dessécher le nitrite d'argent ainsi obtenu dans un dessiccateur à chlorure de calcium qu'on place dans l'obscurité.

Peser exactement 0,4050 gr. de nitrite d'argent sec qu'on place dans un ballon jaugé d'un litre. Dissoudre le nitrite d'argent dans de l'eau distillée chaude. Ajouter de 0,20 à 0,30 gr. de chlorure de sodium pur, soit un peu plus que la quantité nécessaire pour transformer l'ion Ag en chlorure d'argent : après refroidissement compléter jusqu'à un litre avec de l'eau distillée, agiter et abandonner jusqu'à ce que le chlorure d'argent se soit complètement déposé.

Prélever alors avec une pipette 100 cc. de la solution claire, verser dans un second ballon d'un litre et diluer jusqu'au trait avec de l'eau distillée exempte d'acide nitreux.

1 cc. de cette solution contient 0,01 mgr. de N^2O^3 .

Matériel. — Colorimètre.

MODE OPÉRATOIRE.

Verser 50 cc. d'eau à analyser dans une éprouvette graduée, traiter par 5 cc. du mélange des solutions 1 et 2.

Mélanger avec un agitateur et placer le tout dans de l'eau à 70° ou à 80°.

Une concentration de 0,001 mgr. par litre produit déjà, après une minute, une coloration rouge.

Lorsqu'il existe des quantités relativement grandes d'acide nitreux, par exemple 2 mgr. par litre, la solu-

tion se colore seulement en jaune si on n'a pas employé une solution concentrée de naphtylamine.

Verser en même temps, dans trois autres éprouvettes, 0,1 cc., 0,5 cc. et 1 cc. de solution étalon de nitrite de sodium, étendue d'eau, de façon à avoir un volume de 50 cc. et traiter de la même façon que la prise d'essai.

Comparer, en se plaçant suivant l'axe du tube et sur une surface blanche, la coloration de l'essai avec celle des tubes étalons.

Si la coloration de l'essai paraît intermédiaire entre celle des solutions qui contiennent 0,1 et 0,5 cc., on répète l'essai en prenant 0,2, 0,3, 0,4 cc. de la solution.

Lorsqu'on obtient deux teintes à peu près identiques, on compare au colorimètre.

Calcul. — Rapporter au litre les résultats exprimés en N^2O^3 .

Remarque. — Lorsque l'eau à analyser contient beaucoup d'acide nitreux, par exemple plus de 0,3 mgr. par litre, la coloration est tellement intense que le dosage colorimétrique ne peut plus être effectué avec certitude.

Dans ce cas diluer, avec de l'eau distillée, un volume connu d'eau à analyser, et comparer à nouveau avec les solutions étalons.

Multiplier les résultats par le coefficient de dilution.

ION NH_4^+

La détermination de l'azote ammoniacal, d'une grande importance dans l'analyse des eaux potables, occupe dans l'étude des eaux minérales une place plus secondaire.

Aussi serons-nous plus bref à son sujet.

Principe. — 1° On entraîne l'ammoniac, déplacé de ses combinaisons salines au moyen de l'oxyde de magnésium, par distillation dans l'appareil de Schloesing.

2° L'ammoniac contenu dans le distillat est dosé colorimétriquement au moyen du réactif de Nessler.

Appareil. — Appareil de Schloesing : il se compose d'un ballon d'un litre environ de capacité, à col long, en verre Pyrex, légèrement recourbé ou droit, dans lequel on place l'eau. Ce ballon est relié à un serpentín ascendant, en verre, fixé sur un support. A ce serpentín est adapté un tube de verre vertical entouré d'un réfrigérant.

MODE OPÉRATOIRE.

Dans le ballon d'un litre de l'appareil en verre de Schloesing, mettre 500 cc. de l'eau à analyser et 2 gr. de magnésie, calcinée au rouge depuis peu de temps.

Distiller et recueillir 50 cc. dans un premier tube de Nessler ou dans un flacon de 60 cc., puis 50 cc. dans un deuxième, enfin 50 cc. dans un troisième. Ajouter dans chacun 2 cc. de réactif de Nessler et comparer, au bout d'une demi-heure, l'intensité de la coloration à celles de tubes ou flacons étalons, préparés dans les tubes de Nessler de 50 cc. en ajoutant 2 cc. de réactif de Nessler dans 50 cc. d'eau distillée contenant, sous forme de chlorure d'ammonium, les quantités d'ammoniaque suivantes : 0 mgr. 01, 0 mgr. 02, 0 mgr. 03, 0 mgr. 04, etc... Additionner les chiffres obtenus et multiplier par 2 pour obtenir la quantité d'ammoniaque contenue dans un litre d'eau.

Pour obtenir les liquides étalons, préparer d'abord une liqueur titrée mère renfermant 0 gr. 3147 de chlorure d'ammonium pur par litre. Mesurer 100 cc. de ce liquide, que l'on étend à un litre ; 1 cc. de cette solution titrée renferme 0 mgr. 01 d'ammoniac NH^3 .

CONTROLE DES ANALYSES

On peut contrôler les analyses par trois méthodes :

1° Pour l'eau étudiée on fait un groupement hypothétique des éléments dosés. Le groupement permet de vérifier les résultats d'analyse en rapprochant la somme des éléments hypothétiques augmentée du poids de l'acide carbonique supposé combiné, du poids trouvé pour l'extrait sec.

On le fera d'après Rodillon en se conformant à certaines règles peut-être empiriques mais qui sont conformes aux lois de la thermochimie et en tout cas donnent pour la présentation des résultats *l'hypothèse la plus probable*, ce qui, à notre époque de relativisme peut encore passer pour une solution très satisfaisante.

Voici ces règles. Dans une solution de plusieurs corps les acides les plus électro-négatifs s'unissent d'abord aux bases les plus électro-positives. Ainsi l'acide sulfurique plus électro-négatif que l'acide chlorhydrique aura la priorité sur ce dernier dans la combinaison à contracter avec les bases et HCl aura la priorité sur CO_2 . Parmi ces bases, et pour une même raison, la chaux aura la priorité sur la soude dans l'union qu'elles contracteront avec les acides.

Et cette même raison fera que les bases Fe_2O_3 et Mn_2O_3 seront salifiées par CO_2 avec lequel elles donneront des bicarbonates à moins que les carbonates ainsi formés ne soient dissous à la faveur de la silice ou même de H_2S .

Pratiquement on transformera d'abord *tout l'acide sulfurique en sulfate de calcium* en multipliant son poids par 1,7.

S'il reste après cela un *excès de chaux* on la calcule en *carbonate de calcium* en multipliant le poids de chaux restante par 1,786.

La *magnésie* est calculée en *carbonate de magnésium* en multipliant son poids par le coefficient 2,1.

Si la proportion d'acide sulfurique est supérieure à celle qui sature la chaux on calcule cet *excédent de SO^4H^2* en *sulfate de sodium* en multipliant le poids de l'excédent d' SO^4H^2 par le facteur 1,8.

Les bases Fe^2O^3 , Mn^2O^3 seront associées d'abord à l'acide carbonique, puis à l'acide silicique SiO^2 si l'acide carbonique est en quantité trop faible.

Il y aura lieu d'ailleurs pour se guider dans cette sorte de puzzle chimique de se baser sur la nature chimique des couches géologiques traversées par l'eau.

Ce groupement hypothétique des éléments de l'eau peut d'ailleurs être soumis à un recoupage ultérieur par sa comparaison avec le taux de l'extrait sulfaté d'une part, et avec le dosage de l'alcalinité de l'eau d'autre part.

En effet, le poids d'*extrait sulfaté* doit être égal à la somme des poids de la silice, de l'oxyde de fer, de l'alumine et des autres éléments calculés en sulfates.

D'autre part le chiffre de l'alcalinité donné par le dosage indique la quantité d' SO^4H^2 qui permet de transformer en sulfates les carbonates de Ca et Mg contenus dans l'eau. Si donc les résultats sont bons on doit trouver pour ce poids d' SO^4H^2 un poids égal à celui donné par la somme Ca + Mg calculée en sulfates de Ca et Mg.

Pour bien faire comprendre ces vérifications nous allons prendre un exemple. Soit une eau ayant fourni les résultats analytiques ci-après :

Titre alcalimétrique.	0 gr. 2658 (exprimé en gr. d' SO^4H^2 p ^r litre)
Résidu fixe à 110°.	0 gr. 2750
Résidu sulfaté	0 gr. 3787
SO^3	0 gr. 0068
NaCl	0 gr. 0080
CaO	0 gr. 1006
MgO.	0 gr. 0363
SiO^2	0 gr. 0070

En transformant tout l'acide sulfurique en sulfate de calcium on a :

$$0,0068 \times 1,7 = 0,0116 \text{ de } \text{SO}^4\text{Ca}$$

Or puisque dans ces 0,0116 de SO^4Ca il y a 0,0068 d' SO^2 c'est donc que la différence $0,0116 - 0,0068 = 0,0048$ représente le poids de chaux combinée à l'acide.

Or nous avons trouvé comme poids de chaux 0,1006 à l'analyse, il reste donc inemployé un excès, soit $0,1006 - 0,0048 = 0,0958$.

Transformant donc cet excès de chaux en carbonate de calcium il vient :

$$0,0958 \times 1,786 = 0,1711 \text{ de } \text{CO}^2\text{Ca}$$

Transformant ensuite la magnésie en carbonate de magnésium, il vient :

$$0,063 \times 2,1 = 0,0762 \text{ de } \text{CO}^2\text{Mg}$$

Ces résultats se résument ainsi :

SO^4Ca	$=$	0,0116	
CO^2Ca	$=$	0,1711	Groupement hypothétique final.
CO^2Mg	$=$	0,0762	
NaCl	$=$	0,0080	
SiO^2	$=$	0,0070	

Ce sont donc ces résultats qui seront acquis comme définitifs. On pourra d'ailleurs les vérifier comme on l'a dit plus haut à la fois par l'*extrait sulfaté* et par le *titre alcalimétrique*.

2° On transforme le résidu sec obtenu en résidu sulfaté. Pour cela, sur l'extrait sec à 180° on verse l'acide sulfurique normal dans la proportion de 10 cc. par gramme de résidu. On évapore au bain-marie bouillant; on chauffe au rouge sombre jusqu'à cessation de vapeurs sulfuriques sous la hotte. Après avoir refroidi dans un dessiccateur on pèse sous verre de montre.

Ayant obtenu ainsi le poids du résidu sulfaté, on calcule en sulfate les éléments électropositifs dosés ;

on ajoute la silice, le fer et l'alumine calculés à l'état de peroxyde. La somme totale ainsi obtenue doit être très proche de celle du résidu sulfaté.

3° On calcule en milli-équivalents d'une part la somme des ions positifs et, d'autre part, la somme des ions négatifs. Les deux sommes doivent être semblables.

APPLICATION DES DONNÉES ANALYTIQUES. ÉTUDE DE LA SOURCE FROIDE DE SALINS-MOUTIERS.

A titre d'exemple nous rapportons une analyse faite au moyen des méthodes que nous venons de décrire. Il s'agit d'une source dont le griffon est placé à Salins-Moûtiers (Savoie). Cette source, dont la température est de 11°8, est située à 30 mètres environ d'une source chaude bien connue qui alimente les bains de la ville. Ces deux sources ont leur émergence au niveau des calcaires triasiques dits calcaires de Meffre. Il paraît certain que leur minéralisation principale est due à la traversée d'un filon hydrominéral de gypse keupérien situé au contact des calcaires de Meffre, à proximité de l'émergence.

La source froide de Salins est captée dès son griffon et, par 60 mètres de tuyaux, est amenée à un bassin de distribution à ciel ouvert. A son arrivée au bassin l'eau est facile à recueillir. C'est là qu'ont été faits tous les prélèvements destinés à l'étude de cette eau.

Nous réunissons ici toutes les données se rapportant à cette source.

I. — *Etude physique.* — L'étude physique de cette eau a été faite en 1930 au laboratoire de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie, par MM. Lepape et Geslin. Les résultats qu'ils ont publiés sont les suivants :

Source froide. — Eau.

Lieu du prélèvement	Réservoir à la pompe	Au griffon.
Température de l'eau	11°8	
Débit (litres minute)	12933	12.600 env.
Epoque du prélèvement	18 sept. 1925, 17 h. 25	5-7-1929, 11 h.
Radon (en millimicrocuries par litre d'eau à l'émergence)	4,04	3,59
Puissance radioactive (en mgr. Ra) ..	417	
Hororadioactivité (en microcuries) ..	3130	

Nous avons mesuré le pH de cette eau au griffon par la méthode colorimétrique, et nous l'avons trouvé de 7,2.

II. — *Etude chimique.* — Poids du résidu sec à 180° = 1,93.

1° Cations			2° Anions		
Potassium	K ⁺	0,007	Sulfurique	SO ⁴ — —	0,7527
Sodium	Na ⁺	0,27	Azotique	NO ³ —	0,00187
Calcium	Ca ⁺⁺	0,325	Azoteux	NO ² —	néant
Magnésium	Mg ⁺⁺	0,0446	Chlore	Cl —	0,3745
Fer	Fe ⁺⁺	0,00088	Fluor	F —	0,00009
Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0000016	Brome	Br —	0,00033
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,000185	Carbonique	CO ³ II —	0,091 (20°)
			Arsénique	AsO ³ H — —	0,0000093
			Phosphorique	PO ⁴ H — —	0,000064

3° Acides non dissociés

Silice	SiO ²	0,085
Anhydride borique	B ² O ³	0,00009

Les résultats sont exprimés en grammes par litre.

III. — L'eau n'émet aucun *gaz spontané*.

IV. — *L'étude chimique des boues* déposées dans le bassin de distribution a donné à Jourdain les résultats suivants (% de boue sèche):⁴

Fe	4,256	CO ²	0,531
Al ² O ³	2,45	PO ⁴ H	0
Ca	6,72	B ² O ³	0,009
As	0,020	Fl	0,185
Cl	0,426	N total	0,077
SiO ²	66,104	N aminé	0
Mn	0,093	N ammoniacal	0,028
SO ²	0	Insol. ds HCl	64,984
Mg	2,590	Perte au rouge	1,616

V. — *Une étude biologique* de cette source par MM. Piéry, Enseigne et M^{re} Nury a paru dans les *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie* en 1937 (tome XI, fasc. 4, n° 42).

VI. — *Etude hydrogéologique*. — Si l'on examine les résultats que nous venons de rapporter et si on les compare à ceux publiés au sujet de la source chaude de Salins, au *Bulletin de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie* de 1930, on voit que ces deux sources, qui sont voisines et qui présentent les mêmes conditions d'émergence, diffèrent par les points suivants :

1° La source chaude de Salins a une température de 33°6.

La source froide de Salins à une température de 11°8.

2° La source chaude de Salins a une radioactivité de 1,38 (Ra).

La source froide de Salins a une radioactivité de 4,04 (Ra).

(En millimicrocuries par litre d'eau, à l'émergence.)

3° Les ions prédominants se répartissent ainsi :

Source chaude: Cl^- = 7,025; SO_4^{--} = 2,036; Na^+ = 4,66;	
	Ca^{++} = 0,774
Source froide: Cl^- = 0,374; SO_4^{--} = 0,752; Na^+ = 0,27;	
	Ca^{++} = 0,325

4° Les ions prédominants dans les boues de ces sources se répartissent ainsi :

Source chaude: Fe = 36,34; Al_2O_3 = 15,76; SiO_2 = 2,42	
Source froide: Fe = 4,256; Al_2O_3 = 2,45; SiO_2 = 66,104	

5° La source chaude de Salins émet des gaz spontanés contenant 42,7 % de CO_2 .

La source froide de Salins n'émet pas de gaz spontanés.

Le gypse qui minéralise très certainement ces deux sources est évidemment une formation très hétérogène. On est ainsi en droit de supposer que la source chaude passe à proximité d'une lentille de chlorure de sodium, alors que la source froide l'évite. On peut supposer aussi que, à cause de sa minéralisation et de sa température, l'épuisement réalisé par la source froide est beaucoup plus rapide et beaucoup plus superficiel que celui de la source chaude. Cependant, pour expliquer d'une part la plus grande richesse radioactive de la source froide et la quantité impor-

tante de silice contenue dans ses boues, on est obligé de faire appel à une hypothèse nouvelle. Urbain suppose qu'au moment du plissement alpin, alors que des mouvements tectoniques des plus importants se réalisaient dans cette région, des esquilles de roches cristallophylliennes appartenant à la série métamorphique primaire ont été détachées du substratum profond de la région et entrent actuellement en contact avec le filon hydrominéral de la source froide. La présence de gaz riche en CO^2 dans la source chaude fait penser à une venue profonde au niveau d'une faille encore mal refermée. La source froide n'a pas de pareils contacts.

CONCLUSIONS

1° Nous avons examiné minutieusement la littérature se rapportant à l'étude du dosage chimique des ions dans les eaux minérales. Nous avons essayé personnellement la plupart des méthodes proposées par les auteurs français et étrangers. Nous avons à la suite de cela et en nous guidant sur les considérations générales que l'on trouvera au début même de notre mémoire, sélectionné les méthodes et retenu celles qui nous semblent le mieux répondre aux exigences d'une analyse destinée à renseigner à la fois le médecin, le biologiste et le géochimiste.

2° Les méthodes retenues et que nous avons décrites avec tous les détails nécessaires à leur application sont les suivantes :

Sulfhydrométrie : méthode de Dupasquier et méthode de Cherbuliez.

Acide carbonique : méthode gravimétrique (app. de Frésenius Classen).

Chlore : méthode pondérale par formation de AgCl .

SO_4 : méthode pondérale au baryum et méthode volumétrique à la benzidine.

- Silice : méthode d'insolubilisation par HCl et méthode colorimétrique de Diénert et Vandenbuleke.
- Potassium : méthode pondérale par isolement sous forme de perchlorate et méthode volumétrique après isolement sous forme de colaltinitrite de potassium.
- Lithium : dosage pondéral à l'état de sulfate.
- Chlorures alcalins : méthode pondérale.
- Sodium : détermination par différence.
- Fer : méthode pondérale au cupferron.
- Al : méthode pondérale.
- Mn : méthode colorimétrique après oxydation.
- Ca : 1° précipitation à l'état d'oxalate de calcium, dosage pondéral ; 2° méthode volumétrique de Kuisel.
- Mg : méthode pondérale de Gibbs ; méthode volumétrique à l'oxyquinoléine.
- Ba. Sr : méthode pondérale de Frésenius.
- Brome : méthode colorimétrique de Denigès.
- Iode : déplacement par l'acide nitreux : 1° titrage volumétrique ; 2° titrage colorimétrique.
- Fluor : méthode de Willard et Winter.
- Arsenic : méthode de Cribier.
- Bore : méthode de Gooch modifiée par Schulek et Vastag.
- Phosphates : méthode pondérale (phosphomolybdate d'ammonium) et méthode colorimétrique de Denigès.
- Nitrates : méthode colorimétrique de Grandval et Lajoux.

Nitrites : méthode colorimétrique de Griess.

NH⁴ : méthode colorimétrique de R. de Nessler.

3° A titre d'exemple, nous avons appliqué ces techniques à l'étude d'une eau minérale froide dont le griffon se trouve situé à Salins-Moûtiers (Savoie). Cette eau n'avait fait encore l'objet d'aucune étude chimique. On trouvera ici nos résultats. Ils nous conduisent à certaines considérations hydrogéologiques qui sont exposées dans un chapitre spécial.

Vu :

Le Doyen,
Jean LÉPINE.

Le Président de la Thèse,
PIÉRY.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 28 Juin 1938.

Pour le Recteur et par délégation :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
Jean LÉPINE.

BIBLIOGRAPHIE

- ADIE (R. H.) et WOOD (T. B.). — A new method of estimating Potassium. *J. Chem. Soc.*, 1900, **77**, p. 1076.
- ASTRUC (A.). — L'importance du manganèse dans les eaux minérales. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1924, **2**, 73-92.
- AUGER (V.), LAFONTAINE (L.), CASPAR (L.). — Sur quelques sels de cupferron. *C. R.*, 1925, **180**, 376-378.
- BARRAL (E.). — Précis d'analyse chimique quantitative. Vol. I, 576 p.; vol. II, 612 p. J.-B. Baillière et Fils, édit., Paris, 1927.
- BAUDISCH (O.). — Quantitative trennung mit « cupferron ». *Chem. Ztg.*, 1909, **33**, 1298-1300.
- Quantitative trennung mit « cupferron ». *Chem. Ztg.*, 1911, **35**, 913.
- BERG (R.). — Die metallkomplexbildende Eigenschaft des o-Oxychinolins und ihre analytische Verwendung. *J. Prakt. chem.*, 1927, **115**, 178-185.
- Neue Wege zur Bestimmung und Trennung der Metalle mit Hilfe von o-Oxychinolin. *Z. Anal. Chem.*, 1927, **71**, 23-36.
- Neue Wege zur Bestimmung und Trennung der Metalle mit Hilfe von o-Oxychinolin. *Z. Anal. Chem.*, 1929, **76**, 191-204.
- BÜLMANN (E.). — Ueber die Darstellung des Natriumkobaltidnitrts und seine Anwendung zum Nachweis von kalium. *Z. Anal. Chem.*, 1900, **39**, p. 284.

- BORUFF (C. S.) and ABBOTT (G. B.). — Determination of Fluorides in Illinois Waters. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1933, **5**, 236-238.
- BRAJNIKOW (B.). — Contribution à l'étude hydrogéologique des Pyrénées Ariégeoises. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1937, **11**, 249-282.
- BROWN (J.). — The use of Cupferron in the quantitative separation of zirconium, Titanium, Iron, Manganèse and Aluminium. *Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 2358-2366.
- BROWN (M. H.) and REEDY (I. H.). — Determination of Lithium. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1930, **2**, 304-306.
- CALEY (R. E.). — The detection and estimation of small amounts of Lithium. *Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2754-2758.
- CAUSSE (H.). — Hydrologie. Un vol., 317 p., de Rudeval, édit., Paris, 1903.
- CHELLE (L.). — Etude d'ensemble sur le dosage et la diffusion des bromures dans les eaux minérales françaises. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1913, **53**, 49-62.
- CHERBULIEZ (E.) et HERZENSTEIN (A.). — Notes pour servir à l'analyse de quelques acides réducteurs du soufre. *Helv. Chim. Acta*, 1934, **17**, 1582-1587.
- Sur la présence probable d'un nouveau constituant soufré dans les eaux thermales de Pistany (Tchécoslovaquie). *Helv. Chim. Acta*, 1934, **17**, 1587-1592.
- CRIBIER (J.). — Sur la recherche de l'arsenic disséminé dans les médicaments chimiques. Thèse Pharmacie, Paris, 1921.
- CURTMAN (C. O.). — Natriumkobalnitrit als Reagens auf Kalium. *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1881, **14**, p. 1951.
- DE KONINCK (L. L.). — Neue Reaction auf kali. *Z. Anal. Chem.*, 1881, **20**, p. 390.
- DELÉPINE (M.) et LÉONARDON (M.). — L'arsenic dans les eaux minérales. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1925, **3**, 1-24.

- DENIGÈS (G.). — Réaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et arsénates. Ses applications. *C. R.* 1920, **171**, 802-810.
- Précis de Chimie Analytique. Deux vol., 1614 p., Maloine, édit., Paris, 1930.
- DENIGÈS (G.) et CHIELLE (L.). — Nouveau réactif du chlore et du brome libres et combinés. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1912, **52**, 470-475.
- Modification à la technique de la recherche et du dosage du Brome ionisé par le réactif fuchsine sulfurique. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1917, **55**, 75-77.
- DIENERT (M.). — Alimentation en eau des villes. Un vol. 233 p., Eyrolles, édit., Paris, 1935.
- DIENERT (F.) et VANDENBULCKE (F.). — Sur le dosage de la silice dans les eaux. *Bull. Soc. Chim. France*, 1923, **33**, p. 1135.
- Sur le dosage de la silice dans les eaux. *C. R.*, 1923, **176**, p. 1478.
- DRUSHEL (W. A.). — The volumetric estimation of potassium as cobaltinitrite. *Amer. J. Science*, 1908, **24**, p. 433.
- The application of the cobaltinitrite method to the estimation of potassium in soils. *Amer. J. Science*, 1908, **26**, p. 329.
- Volumetric estimation of potassium in animal fluids. *Amer. J. Science*, 1908, **26**, p. 555.
- FLORENTIN (D.). — Sur le dosage des phosphates dans les eaux. *Ann. Chim. Anal. et Chim. Appl.*, 1921, **3**, 295-296.
- FRÉSENUS (R.). — (Traduit de l'allemand par L. Gauthier.) Traité d'analyse chimique quantitative. Un vol., 1345 p., Masson et C^{ie}, édit., Paris, 1905.
- GAUTHIER (A.). — L'iode dans l'eau de mer. *C. R.*, 1899, **128**, 1069-1075.
- GRANDVAL (A.) et LAJOUX (H.). — Nouveau procédé pour la recherche et le dosage rapide de faibles quantités d'acide nitrique dans l'air, l'eau, le sol. *C. R.*, 1885, **101**, 62-65.

- GRIFFON (H.) et BERNARD (A.). — Le microdosage du potassium dans les eaux. *J. Pharm. Chim.*, 1930, **12**, 118-124.
- HAASE (L. W.). — Die Anwendbarkeit der Bestimmung der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin in der Wasseranalyse. *Chem. Ztg.*, 1927, **51**, 637-638.
- . Untersuchungen über die methode der schwefelsäurebestimmung mit hilfe von benzidin. *Z. angew. Chem.*, 1927, **40**, 595-599.
- HACKL (O.). — Zur Sulfatbestimmung in Wassern und Mineralwässern. *Z. Anal. Chem.*, 1934, **98**, 1-3.
- HAHN (F.). — Fortschritte in der analytischen Chemie der Leichtmetalle. *Z. angew. Chem.*, 1926, **39**, p. 1198.
- HAMBURGER (H. J.). — Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer kaliummengen. *Biochem. Z.*, 1915, **71**, p. 415.
- JADIN (F.) et ASTRUC (A.). — Précis d'Hydrologie, de Géologie et de Minéralogie. Un vol. 155 p., Maloine et fils, édit., Paris, 1920.
- JOURDAIN (R.). — Le fer en hydrologie. Les boues ferrugineuses des griffons des eaux minérales. Thèse Pharmacie, Lyon, 1938.
- KUISEL (H. F.). — Neue Methoden in der Wasseranalyse. *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 178-200.
- . Neue Methoden in der Wasseranalyse. *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 332-345.
- . Neue Methoden in der Wasseranalyse. *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 896-907.
- LACHS (H.) et FRIEDENTHAL (H.). — Die bestimmung des eisens auf colorimetrischen wege (Eisengehalt der Kuhmilch). *Biochem. Z.*, 4, 1911, **32**, 130-136.
- LEENT (F. H.). — Ueber die Abscheidung und Bestimmung von Kleinen mengen Kalium ni Salzgemischen. *Z. Anal. Chem.*, 1901, **40**, 569-573.

- LEFFMANN (H.). — Remarques au sujet de quelques nouveaux réactifs. *J. Franklin Inst.*, 1906, **162**, 371-374.
- LEMARCHANDS (M^{me} J.). — Contribution à l'étude de la séparation quantitative du baryum et du calcium. *Thèse Sciences*, Lyon 1928.
- LÉONARDON (M.). — Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales. *Thèse Pharmacie*, Paris, 1924.
- LESCOEUR (L.). — Le pH et les eaux minérales. *J. Méd. Français*, 1932, **21**, 110-120.
- LEULIER (A.), VELLUZ (L.), GRIFFON (H.). — Sur le microdosage du potassium sous forme de cobaltinitrite. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, **10**, 891-905.
- LUCK (K.) et MEYER (H. J.). — Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk und Magnesiahardte. *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 1282-1284.
- Bestimmung der Magnesiahardte nach Berg. *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 1282-1284.
- LUNDELL (G. E.) et KNOWLES (H. B.). — The determination of zirconium and titanium in zirconium ores. *Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1439-1448.
- LUNDELL (G. L.). — Determination of iron by Cupferron. *Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 847.
- LUNGE (G.). — Zur Bestimmung der Salpetrigen und Salpetersäure. *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1877, **10**, p. 1075.
- MOISSAN (H.). — Sur le dosage du bore. *Bull. Soc. Chim. France*, 1894, **11**, 955-958.
- RASCHIG (F.). — Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwasser. *Z. angew. Chem.*, 1906, **19**, p. 334.
- RICHARDS (W.), Mc CAFFEY (F. C.), BISBEE (H.). — Die okklusion von Magnesiumoxalate durch Calciumoxalate und die Löslichkeit von Calciumoxalat. *Z. Anorg. Chem.*, 1901, **28**, 71-79.

- RODILLON (G.). — L'analyse des eaux, tome I, 429 p., *Bibliothèque du Pharmacien*, Paris.
- ROSENHEIM et KOPELL. — Über kobaltoxydnitrit und einige kobaltnitrocyanverbindungen. *Z. Anorg. Chem.*, 1898, **17**, p. 35.
- SAYWELL (L. G.) et CUNNINGHAM (B.B.). — Determination of iron colorimetric O. phenanthroline meth. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, **9**, 67-69.
- SCHIOCH (E. P.). — Direct titrometric Methods for Magnesium, Calcium, and Sulfate Ions and their application in water analysis. *Ind. Eng. Chem.* 1927, **19**, p. 112.
- SCHULEK (E.), — Über die Bestimmung der Iodid-Ions. *Z. anal. Chem.*, 1925, **66**, 161-169.
- SCHULEK (E.) et VASTAG (G.). — Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Borsäure. *Z. anal. Chem.*, 1931, **84**, 167-184.
- TOUPLAIN (F.) et DUBIEF (J.). — Dosage de l'acide carbonique combiné dans les eaux minérales sulfurées. *Ann. Fals. et Fraudes*, 1923, **16**, 76-80.
- TREADWELL (F. P. et BOLL (M.). — Manuel de Chimie analytique, vol. II, 811 p., Dunod, édit., Paris, 1932.
- URBAIN (G.). — Analyse des eaux thermales de Vichy. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1925, **3**, 157-221.
- Analyse des eaux minérales de Cauterets. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1927, **5**, 69-122.
- Analyse des eaux minérales de quelques stations des Alpes. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1930, **7**, 1-64.
- Analyse des eaux minérales de Vittel et de Contrexéville. *Ann. Inst. Hydrol. et Climat.*, 1925, **10**, 1-41.
- WALDEN (G.-H.), HAMMETT (L. P.), CHAPMAN (R. P.). — A reversible oxidation indicator of high potential especially adapted to oxidimetric titration. *Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3908.
- WILLARD (H. H.). — Volumetric Method for Determination of Fluorine. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1933, **5**, 7-10.
- WRANGELL (M.). — Kalibestimmung in sehr verdünnten Lösungen sowie in Bodensäften. *Z. Anal. Chem.*, 1930, **82**, 224-226.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	7
Généralités	11
Soufre et composés soufrés réducteurs.....	17
Ion CO^3H^-	26
Ion Cl^-	34
Ion SO^4--	38
Silice	47
Chlorures alcalins.....	54
Ion K^+	56
Ion Li^+	66
Ion Na^+	70
Ion Fe^{++}	71
Ion Al^{+++}	77
Ion Mn^{++}	79
Ion Ca^{++}	82
Ion Mg^{++}	88
Ion Ba^{++} , et ion Sr^{++}	95
Ion Br^-	101
Ion I^-	104
Ion F^-	110
Ion $\text{AsO}^4\text{H}--$	114
Anhydride borique	121
Ion $\text{PO}^4\text{H}--$	126
Ion NO^3H^-	133
Ion NO^2H^-	136
Ion NH^4+	139
Contrôle des analyses	141
Application des données analytiques.....	145
CONCLUSIONS	150
BIBLIOGRAPHIE	153

